ÜBER
EINIGE CONDENSATIONSPRODUKTE
VON
PARATOLUYLALDEHYD
UND DEREN UMWANDLUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG
DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

OTTO HERZ
VON HEILBRONN.

MANNHEIM, 1906.
BUCHDRUCKEREI FERDINAND STEINHARDT & WILHELM ROMMEL
G. M. B. H.

ÜBER
EINIGE CONDENSATIONSPRODUKTE
VON
PARATOLUYLALDEHYD
UND DEREN UMWANDLUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG
DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

OTTO HERZ
VON HEILBRONN.

MANNHEIM, 1906.
BUCHDRUCKEREI FERDINAND STEINHARDT & WILHELM ROMMEL
G. M. B. H.

Vorliegende Arbeit wurde im Chem. Institut von Prof. Dr. Erlenmeyer und Privatdocent Dr. Kreutz in Strassburg i/Els. ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. Erlenmeyer meinen besten Dank auszusprechen für die gütige Unterstützung und die vielfache und reiche Anregung, die ich während meiner Studien von ihm erhalten habe.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr R. Nietzki und Dr. F. Fichter.

Basel, den 8. Juni 1906.

Prof. Dr. **K. VonderMühll**
Dekan.

Meinen lieben Eltern

in herzlichster Dankbarkeit
gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546418_0133

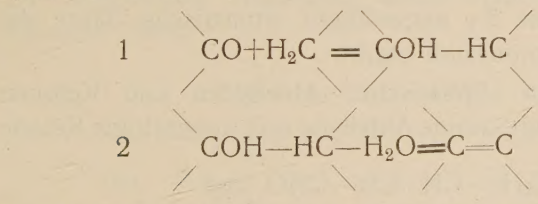
Theoretischer Teil.

Für die Synthese höher molekularer organischer Moleküle aus einfacheren Molekülen ist die genaue Kenntnis der Condensationsreaktionen von grösster Wichtigkeit.

Das älteste Beispiel einer Condensationsreaktion ist wohl die Bildung des Aldols und des Crotonaldehyds aus Acetaldehyd, welche in der folgenden Weise verläuft:

$$CH_3—CHO+CH_3—CHO=CH_3—CHOH—CH_2—CHO$$
$$CH_3—CHOH—CH_2—CHO=CH_3—CH=CH—CHO+H_2O$$

Bei der weiteren Bearbeitung dieses ausserordentlich umfangreichen Gebietes, hat es sich gezeigt, dass man zweckmässig diejenigen Reaktionen als Condensationsreaktionen zusammenfasst, bei welchen wie bei der Bildung des Crotonaldehyds in zwei Phasen eine Gruppe CO mit einer Gruppe CH_2 in Reaktion tritt.



Der Sauerstoff kann bei manchen dieser Reaktionen auch durch Halogen ersetzt gedacht werden.

Ob nun eine CO Gruppe mit einer CH_2 Gruppe in Reaktion tritt oder nicht, hängt wesentlich ab von den Radikalen, welche mit den beiden freien Affinitäten verknüpft sind. Ebenso hängt auch die grössere oder geringere Leichtigkeit, mit welcher die Reaktion eintritt, von der Art dieser Radikale ab.

Daraus ergibt sich, dass für das Zustandekommen die reagirenden Gruppen allein nicht genügen, vielmehr müssen dieselben erst durch Verbindung mit reaktionsbefördernden Gruppen reaktionsfähig gemacht werden.

Eine Zusammenstellung der für die CH_2 Gruppe in Betracht kommenden reaktionsbefördernden Gruppen hat Erlenmeyer jr. in seiner Habilitationsschrift[1]) mitgeteilt. Es ergibt sich daraus, dass vorzugsweise ungesättigte Gruppen, welche durch Combination von Kohlenstoff und Sauerstoff, von Kohlenstoff und Stickstoff, von Stickstoff und Sauerstoff, von Kohlenstoff und Kohlenstoff gebildet sind, in Betracht kommen. Neuerdings zeigte Erlenmeyer jr. und Bade dass auch die Gruppe N=C zu den reaktionsbefördernden Gruppen zu rechnen ist.

Speziell für die Synthese aromatischer Verbinddungen mit längerer Seitenkette ist von den Körpern mit der Gruppe CO der wichtigste der Benzaldehyd.

Durch Condensation desselben mit den homologen Fettsäuren erhält man die homologen α substituirten $\alpha\ \beta$ ungesättigten Säuren.

Durch Condensation mit Bernsteinsäure entsteht die Phenylparaconsäure, welche bei der Destillation die einfachste $\beta\ \gamma$ ungesättigte aromatische Säure die Phenylisocrotonsäure ergibt.

Mit den aliphatischen Aldehyden und Ketonen entstehen ungesättigte Aldehyde nnd ungesättigte Ketone

zum Bsp. $C_6H_5—CH=CH—CHO$ und

$C_6H_5—CH=CH—CO—CH_3$

Die so zu erhaltenden Verbindungen lassen sich dann weiter in die verschiedenartigsten aromatischen Verbindungen umwandeln.

Von besonderem Interesse in Bezug auf die vielfältigen Umwandlungsmöglichkeiten sind nun, wie die

[1]) Journal für prakt. Chemie. Neue Folge, Bd. 62, S. 145.

Untersuchungen von Erlenmeyer jr. und Schülern[1]) gezeigt haben, die Condensationsprodukte von Benzaldehyd einerseits und Glycocoll resp. acidirten Glycocollderivaten und α Ketonsäuren andererseits.

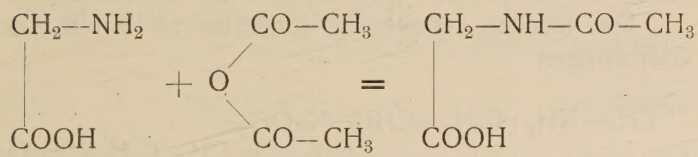
Im Vergleich zu den Condensationen mit den aliphatischen Säuren verlaufen die Condensationen mit den genannten Körpern sehr viel rascher und glatter und zum Teil schon mit gelinde wirkenden Condensationsmitteln.

Bei der Condensation von Benzaldehyd mit Glycocoll sowohl als mit Hippursäure muss man den raschen Verlauf der Condensation auf das Vorhandensein der Gruppe

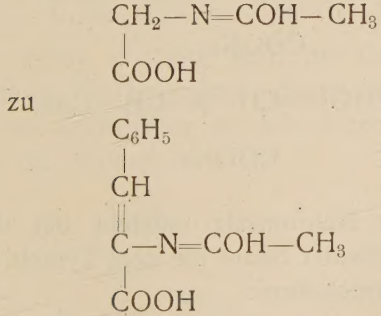
$$CO-CH_2-N=C$$

zurückführen.

Glycocoll nach der Perkinschen Reaktion mit Acetanhydrid und Benzaldehyd condensirt, liefert in erster Linie Acetursäure

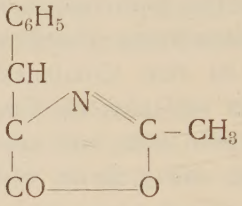


Die Acetursäure condensirt dann weiter in der tautomeren Form



[1]) Annalen der Chemie 337. 205.
„ „ „ 333. 160.

und diese Säure verliert weiter ein Molekül Wasser unter Bildung eines Azlactons der Formel

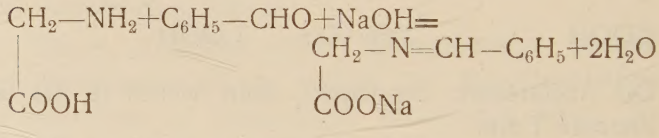


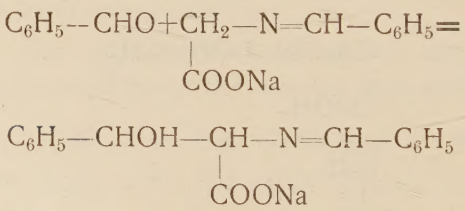
In derselben Weise reagirt die der in erster Reaktionsphase entstehenden Acetursäure analoge Hippursäure, welche ihrer leichten Zugänglichkeit wegen zu den meisten Reaktionen benutzt wurde.

Sehr viel merkwürdiger verläuft die Condensation von Benzaldehyd und Glycocoll durch verdünnte alkoholische Natronlauge in der Kälte.

Nach den Untersuchungen von Erlenmeyer jr.[1]) verlaufen hier zwei Reaktionen mit verschiedener Geschwindigkeit teils nebeneinander, teils hindereinander.

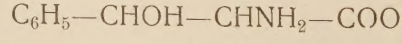
Die rascher verlaufende Reaktion ist durch die Gleichungen





auszudrücken.

Aus diesem Natriumsalz entsteht bei der Zersetzung mit verdünnter Säure die dem Tyrosin isomere Phenyl α amidomilchsäure:



[1]) Annalen der Chemie 307. 70.

welche bei der Behandlung mit Acetanhydrid und essigsaurem Natrium leicht in das aus Glycocoll und Benzaldehyd durch Essigsäureanhydrid entstehende Azlacton umgewandelt werden kann.

Der Verlauf der langsamer verlaufenden Reaktion zwischen Benzaldehyd und Glycocoll ist durch die folgenden Gleichungen auszudrücken:

1. $$\begin{matrix} CH_2-N=CH-C_6H_5 \\ | \\ COONa \end{matrix} = \begin{matrix} CH=N-CH_2-C_6H_5 \\ | \\ COONa \end{matrix}$$

2. $$C_6H_5-CHO + \begin{matrix} CH=N-CH_2-C_6H_5 \\ | \\ COONa \end{matrix} = \begin{matrix} CHOH-C_6H_5 \\ | \\ CH=N-CH-C_6H_5 \\ | \\ COONa \end{matrix}$$

3. $$C_6H_5-CHO + \begin{matrix} CH-N-CH-C_6H_5 \\ | \\ COONa \end{matrix} = \begin{matrix} CHOH-C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5-CH=N-CH-C_6H_5 \\ | \\ COONa \end{matrix} + CHO$$

Aus dem letzten Condensationsprodukt entsteht bei der Behandlung mit verdünnter Säure die Isodiphenyloxaethylaminbase der Formel:

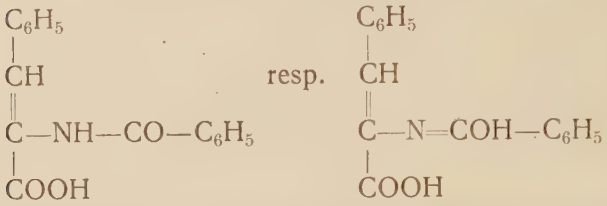
$$C_6H_5-CHOH-CHNH_2-C_6H_5$$

Wie schon erwähnt, führt die Condensation von Benzaldehyd mit Hippursäure durch Acetanhydrid analog der mit Acetursäure zu dem schön gelb gefärbten Azlacton der Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ CH \\ \quad N \\ C \qquad C-C_6H_5 \\ | \qquad\quad || \\ CO \qquad\quad O \end{matrix}$$

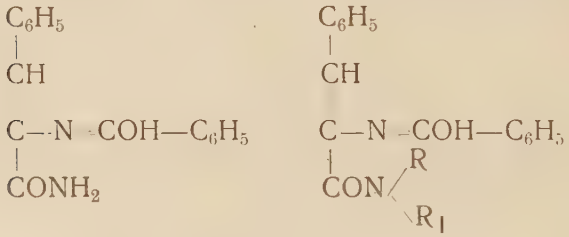
Dieser Körper ist besonders bemerkenswert durch die vielen interessanten Umwandlungsreaktionen, die derselbe zu geben imstande ist.

Die Aufspaltung durch Aufnahme von Wasser führt zu der Säure:

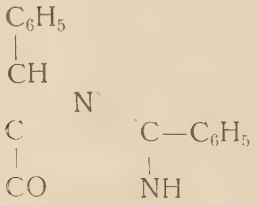


Die Aufspaltung durch alkoholische Natronlauge führt direkt zu den Estern dieser Säure.

Durch Amoniak, primäre und sekundäre Basen, findet gleichfalls Aufspaltung statt, die zu Amiden resp. deren Substitutionsprodukten führt.

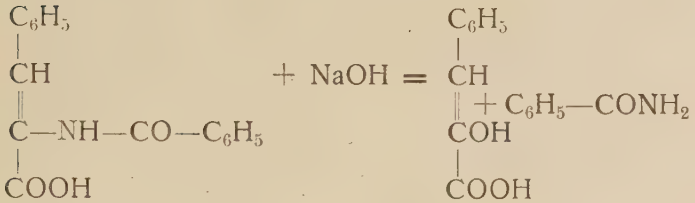


Das farblose Amid ist besonders dadurch ausgezeichnet, dass es durch Behandlung mit Natronlauge leicht Wasser verliert und in ein gelbes, dem Azlacton entsprechendes, Imid übergeht.

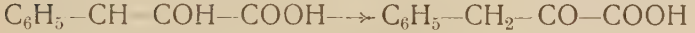


Ganz anders verläuft nun die Reaktion, wenn man Ammoniak auf die Benzoylamidozimmtsäure einwirken lässt.

Wie die Untersuchung[1]) gelehrt hat, wirkt in erster Reaktionsphase das Ammoniak wie Natronhydrat ein, welches eine Spaltung der Säure in der folgenden Weise bewirkt:

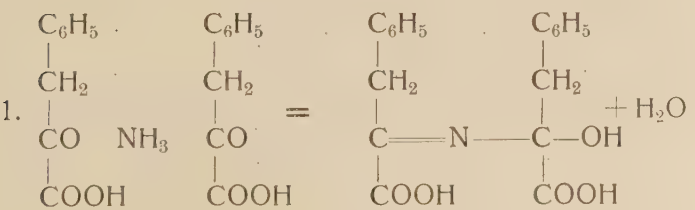


Die ungesättigte α Hydroxysäure aber lagert sich sogleich um in die α Ketonsäure

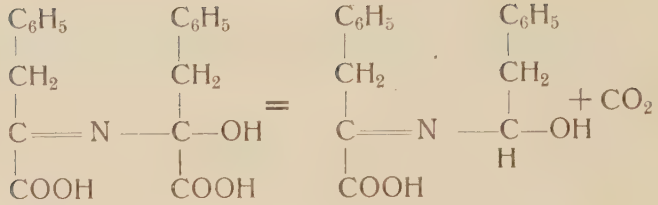


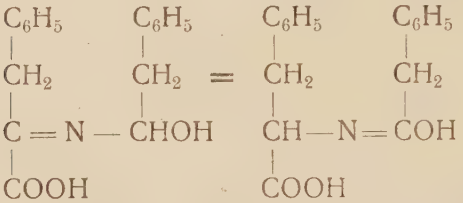
Es gelingt auf diese Weise synthetisch α Ketonsäuren darzustellen.

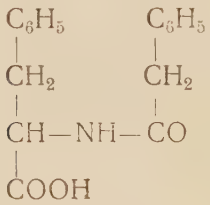
Während aber bei der Einwirkung von Natronlauge der Prozess bei der Bildung der α Ketonsäure stehen bleibt, wird bei der Einwirkung von Ammoniak die in erster Linie entstandene α Ketonsäure weiter in der folgenden Weise umgewandelt:



[1]) l. c.

2.


3.




In den meisten Fällen bildet sich nicht die freie Säure, sondern deren Amid, was jedoch für den eigentlichen Reaktionsverlauf von untergeordnetem Interesse ist.

Die zuletzt entstandene Säure zerfällt dann endlich durch concentrirte Salzsäure in Phenylessigsäure und Phenylalanin.

Es gelingt auf diesem Wege die Phenylbrenztraubensäure zur Hälfte in Phenylalanin, zur anderen Hälfte in Phenylessigsäure überzuführen.

Handelt es sich jedoch um die Darstellung des Phenylalanins, so ist es zweckmässiger direkt von der α Benzoylamidozimmtsäure auszugehen und dieselbe zuerst durch Reduktion in das Benzoylphenylalanin umzuwandeln und dieses dann durch concentrirte Salzsäure in Phenylalanin und Benzoësäure zu zersetzen.

Nicht weniger interessant sind die Resultate der Condensation von Benzaldehyd mit α Ketonsäuren. Von α Ketonsäuren wurden bisher untersucht die Brenztraubensäure und die Phenylbrenztraubensäure.

Ueber die Condensation von Benzaldehyd und Brenztraubensäure durch gasförmige Salzsäure lag nur eine kurze Mitteilung von Claisen und Claparède[1]) vor, welche fanden, dass sich dabei eine ölige Säure der Formel

$$C_6H_5—CH=CH—CO—COOH$$

bildete.

Ein wesentlich abweichendes Resultat wurde bei der Condensation von Benzaldehyd mit Phenylbrenztraubensäure mit Hilfe von Salzsäure von Erlenmeyer jr. und Knight[2]) erhalten. Dieselben stellten fest, dass die Condensation zwar nach der analogen Gleichung verläuft wie bei der Brenztraubensäure nämlich

$$C_7H_6O+C_3H_4O_3 = C_{10}H_8O_3+H_2O$$
$$C_7H_6O+C_3H_3(C_6H_5)O_3 = C_{10}H_7(C_6H_5)O_3+H_2O$$

dass aber die entstehenden Produkte in ihrem chemischen Charakter wesentlich verschieden sind.

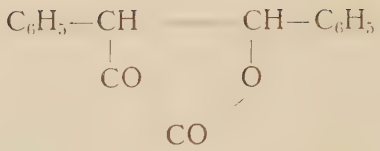
In beiden Fällen findet in erster Reaktionsphase eine Aldolcondensation statt.

1. $C_6H_5—CHOH—CH_2—CO—COOH$

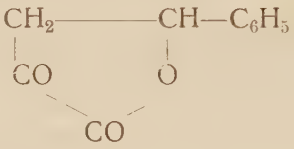
2. $C_6H_5—CHOH—CH(C_6H_5)—CO—COOH.$

Bei 1 führt die darauf folgende Wasserabschaltung zu einer ungesättigten Ketonsäure, bei 2 aber bildete sich ein α Oxolacton.

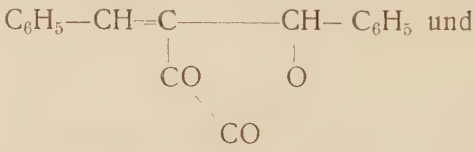
[1]) Berl. Ber. 14. 2472.
[2]) Berl. Ber. 27. 2222.

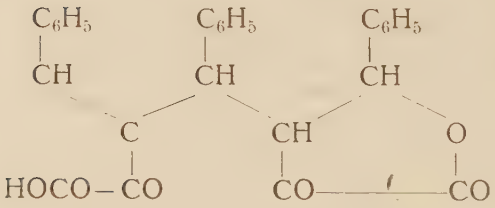


Da es nun möglich schien, dass auch bei der Condensation mit der Brenztraubensäure durch Salzsäure nebenher Lactonbildung erfolgen kann, hat Erlenmeyer jr.[1]) die Versuche von Claisen und Claparède aufgenommen und gefunden, dass man bei Anwendung bestimmter Mengenverhältnisse, wenn auch nicht das einfache α Oxolacton,



so doch die folgenden Derivate desselben erhält:





Ferner gelang es Erlenmeyer jr. und Stirm[2]) zu zeigen, dass die ölige Cinnamoylameisensäure von Claisen und Claparède beim Stehen in alkalischer Lösung in das Salz einer isomeren festen Cinnamoylameisensäure übergeht, welch letztere ausschliesslich entsteht, wenn man die Brenztraubensäure mit Benzaldehyd durch Natronhydrat condensirt.

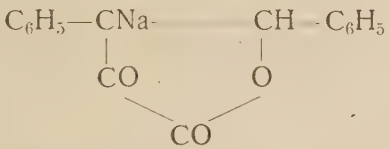
[1]) Berl. Ber. 32. 1450. 34. 817.

[2]) Berl. Ber. 36. 2527.

Auf Grund dieser Untersuchungen wurde auch die Phenylbrenztraubensäure in alkalischer Lösung mit aromatischen Aldehyden condensirt. Bei dieser Condensationsmethode bilden sich keine Oxolactone, sondern α Oxo γ Hydroxysäuren, die wie die Untersuchung von Erlenmeyer jr. und Weygandt[1]) ergeben hat, einer anderen stereoisomeren Reihe angehören als die den Oxolactonen zu Grunde liegenden Säuren.

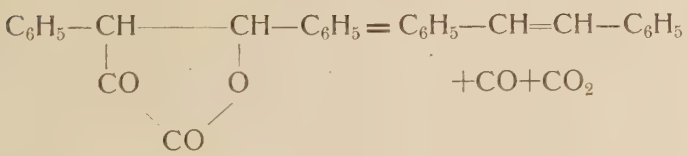
Alle diese durch Condensation entstehenden Produkte verdienen sowohl ihrer Eigenschaften wegen als besonders wegen ihrer Umwandlungsreaktionen grosses Interesse.

Zunächst die α Oxolactone. Dieselben stellen Körper mit ausgesprochenem Säurecharakter dar; sie lösen sich in Soda unter Bildung eines schwer löslichen, alkalisch reagirenden Natriumsalzes, dem wahrscheinlich die Formel



zukommt. Das Natriumsalz lässt sich in wässeriger Lösung mit Benzoylchlorid benzoylieren, die Oxolactone selbst lassen sich mit Acetanhydrid acetyliren.

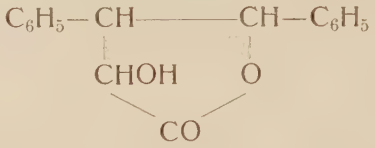
Von weiterem Interesse ist die leichte Zersetzung der Oxolactone beim Erhitzen unter Abspaltung von CO und CO_2 unter Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe.



[1]) Berl. Ber. 38. 3119.

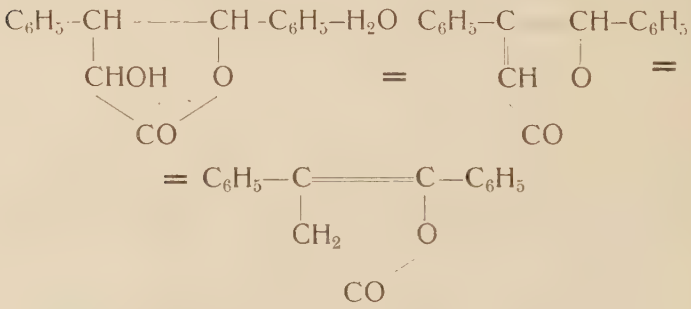
Sehr merkwürdig ist das Verhalten der Oxolactone bei der Reduktion, die verschieden verläuft, je nachdem ob man mit Natriumamalgam und Wasser oder mit Zinkstaub und Eisessig reducirt.

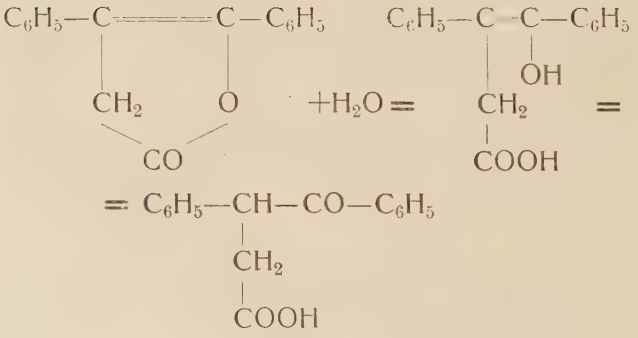
Die erste Reduktionsweise führt zu einem α Hydroxylacton z. B. der Formel



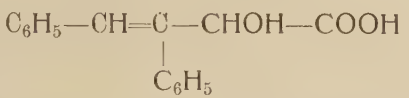
welches in den meisten Fällen in zwei stereoisomeren Formen auftritt. Einige dieser α Hydroxylactone lassen sich durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in ungesättigte Lactone und γ Ketonsäuren verwandeln, während andere unter denselben Bedingungen beständig sind.

Der Reaktionsverlauf ist in folgender Weise aufzufassen:

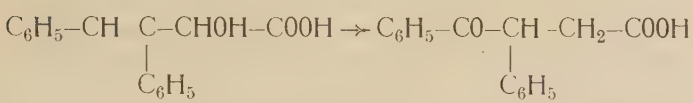




Die Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig dagegen verläuft in anderer Weise. Es bilden sich hier keine Hydroxylactone, sondern mit diesen isomere ungesättigte Säuren der Formel:



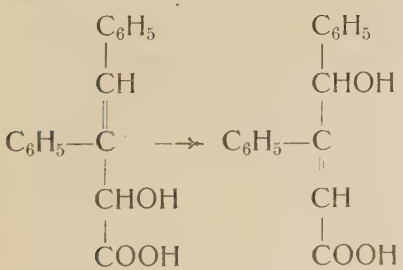
Alle Säuren dieser Kategorie lassen sich durch Kochen mit verdünnter Salzsäure umlagern in die isomeren γ Ketonsäuren

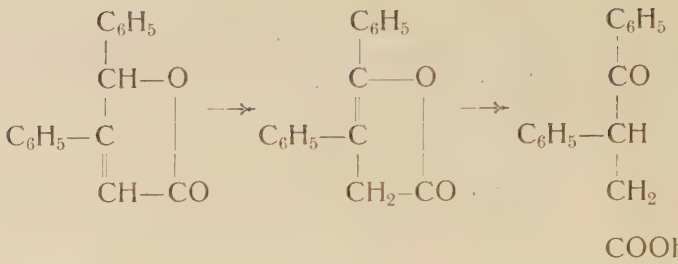


so dass man auf diese Weise α Ketonsäure in γ Ketonsäure umwandeln kann.

Der Umstand, dass alle Säuren obiger Constitution diese Umwandlung zeigen, während die isomeren α Hydroxylactone nur in beschränktem Masse die Umwandlung in γ Ketonsäuren erleiden, zeigt, dass die α Hydroxylactone nicht Zwischenprodukte sein können bei der Umwandlung der α Hydroxy β γ ungesättigten Säuren in γ Ketonsäuren.

Da auch andere Zwischenprodukte ausgeschlossen sind, so stellte Erlenmeyer die Ansicht auf, dass die Umwandlung in der folgenden Weise von statten geht:





Die Richtigkeit dieser Ansicht konnten Erlenmeyer jr. und Weygandt[1]) dadurch beweisen, dass es ihnen gelang, mit Hilfe von Essigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure in allen Fällen die Bildung von $\alpha\ \beta$ ungesättigten Lactonen nachzuweisen.

Ueber die Bildung der α Hydroxy $\beta\ \gamma$ ungesättigten Säuren aus den α Oxolactonen mit Zinkstaub und Eisessig gibt die Reduktion der durch alkalische Condensation von aromatischen Aldehyden mit der Brenztraubensäure erhaltene $\beta\ \gamma$ ungesättigte α Ketonsäure Aufschluss.

Dieselbe verläuft z. B. bei der Cinnamoylameisensäure in der folgenden Weise:

$$C_6H_5—CH=CH—CO—COOH+H_2 =$$
$$C_6H_5—CH_2—CH_2—CHOH—COOH$$

d. h. es wird nur die Ketongruppe reducirt, während die Doppelbindung intakt bleibt.

Auf Grund dieser Reduktionsweise, darf man annehmen, dass auch die α Ocolactone bei der Zinkstaubreduktion zuerst in die isomeren α Oxo $\beta\ \gamma$ ungesättigten Säuren verwandelt werden und diese dann durch Aufnahme von Wasserstoff an die CO Gruppe in die ungesättigten Hydroxysäuren übergehen.

Trotzdem nun bei Anwendung der verschiedenen substituirten Benzaldehyde die Reaktion schematisch im grossen und ganzen gleich verläuft, so unterscheiden sich dieselben bei der praktischen Ausführung sehr

[1]) Berl. Ber. 38. 3125.

wesentlich und es erscheint deshalb wichtig Material zu sammeln über den bis jetzt noch kaum definirteren Einfluss von ganz entfernt stehenden, indifferenten Gruppen, die mit der Reaktion gar nichts zu thun haben, auf den Verlauf der Reaktion.

So hat sich gezeigt, dass die bisher untersuchten substituirten Benzaldehyde mit der Hippursäure alle gut reagieren.

Ein wesentlicher Unterschied aber findet bei der Condensation mit Glycocoll einerseits und mit der Brenztraubensäure[1]) andererseits statt.

Um nur ein Beispiel zu erwähnen, reagirt der Methylsalicylaldehyd mit Glycocoll fast ebenso glatt als der Benzaldehyd, der Anisaldehyd dagegen sehr schlecht und nur nach der Seite der Basen hin, während umgekehrt der Anisaldehyd mit Brenztraubensäure ausgezeichnet reagirt und der Methylsalicylaldehyd mit derselben Säure nur sehr schlecht. Auch das Cuminol nimmt in sehr vielen Fällen eine Sonderstellung ein.

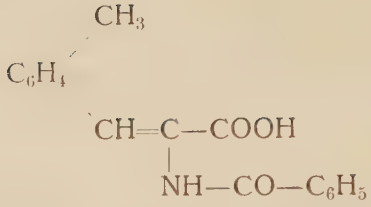
Diese Verschiedenheiten kann man nur der Art und der Stellung der betreffenden an der Reaktion selbst unbeteiligten Radikale zuschreiben.

Um nun das Verhalten des p-Toluylaldehyds in dieser Hinsicht kennen zu lernen, habe ich auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Erlenmeyer jr. denselben in eine Reihe der eben besprochenen Reaktionen hineingezogen.

Die Condensation von p-Toluylaldehyd und Hippursäure verläuft fast ebenso glatt wie beim Benzaldehyd, doch besitzt das entstehende Azlacton ein geringeres Krystallisationsvermögen.

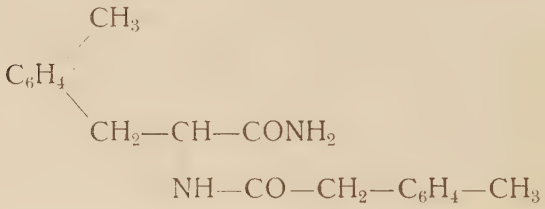
Von dem Azlacton ausgehend wurden einige Ester und mit Hilfe von Basen Amide dargestellt. Durch Aufspaltung mit wässrigem Alkali erhielt ich die freie Säure:

[1]) Privatmitteilungen.



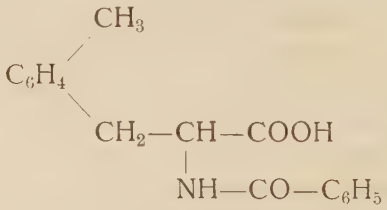
welche ich in zweierlei Weise in das dem Tyrosin analog constituirte p Methylphenylalanin umwandelte.

Einmal gelang diese Umwandlung durch Einwirkung von Ammoniak im Einschlussrohr, wobei sich das schön krystallisirte Amid



abschied, aus welchem durch Alkali zuerst die dem Amid zu Grunde liegende freie Säure und aus dieser durch Salzsäure das p Methylphenylalanin neben der p Methylphenylessigsäure gewonnen wurde.

In zweiter Linie führte ich die Reduktion der Säure aus und erhielt so die Säure

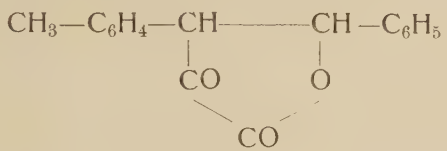


deren Spaltung in Benzoësäure und p Methylphenylalanin keine Schwierigkeiten bereitete. Sehr bemerkenswert ist die ausserordentlich an das Tyrosin erinnernde Schwerlöslichkeit des p Methylphenylalanins. Auch das Kupfersalz ist fast unlöslich in Wasser.

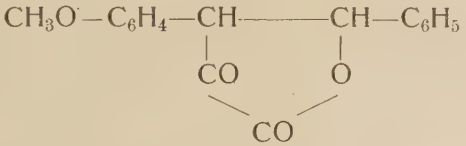
Die tiefergreifende Zersetzung der α Benzoylamido p Methylzimmtsäure in Benzamid und p Methyl-

phenylbrenztraubensäure ergab leider viel schlechtere Ausbeute als bei dem Methyl freien Produkt, auch die entstandene Ketonsäure zeigte äusserlich keine grosse Aehnlichkeit mit der Phenylbrenztraubensäure. Die Abscheidung des Phenylhydrazons machte grössere Schwierigkeiten als bei der Phenylbrenztraubensäure.

Die Condensation mit Benzaldehyd führte zu dem α Oxolacton der Formel:



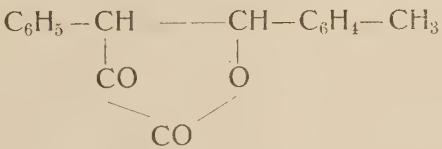
Dasselbe krystallisirt mit einem Mol. Alkohol, während alle bisher aus der Phenylbrenztraubensäure erhaltenen α Oxolactone keinen Krystallalkohol aufnehmen, wohl aber das entsprechende Oxolacton aus der p Methoxyphenylbrenztraubensäure.



Durch Erhitzen wurde das p Methylstilben erhalten mit den bekannten Eigenschaften.

Die Menge des zu erhaltenden Oxolactons reichte zur weiteren Untersuchung nicht aus.

Zum Vergleich stellte ich das isomere Oxolacton aus Phenylbrenztraubensäure und p Toluylaldehyd dar:



Dasselbe krystallisirt alkoholfrei. Bei der Zersetzung liefert es dasselbe p Methylstilben wie das isomere Lacton.

Von diesem α Ocolacton wurde sowohl die Reduktion mit Natriumamalgam als mit Zinkstaub und Eisessig ausgeführt.

Die Reduktion mit Natriumamalgam lieferte unschwer sehr schön krystallisirende Hydroxylactone.

Die Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig verläuft verhältnismässig rasch.

Die dabei erhaltene α Hydroxy β γ ungesättigte Säure liess sich mit Acetanhydrid und concentrirter Schwefelsäure in das α β ungesättigte Lacton verwandeln, aus welchem dann die γ Ketonsäure durch Aufspaltung mit Natronlauge gewonnen wurde.

Die γ Ketonsäure liess sich mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure nach Thiele leicht in das β γ ungesättigte Lacton umwandeln. Beide ungesättigte Lactone lieferten bei der Condensation mit Benzaldehyd und Piperidin dieselbe Benzylidenverbindung.

Da Fittig gefunden hatte, dass die Phenyl α oxyisocrotonsäure durch Natriumamalgam zur Phenylisocrotonsäure reducirt wird, so versuchte ich auch die hier vorliegende α Hydroxy β γ ungesättigte Säure weiter zu reduciren und erhielt so ohne Schwierigkeit die Säure

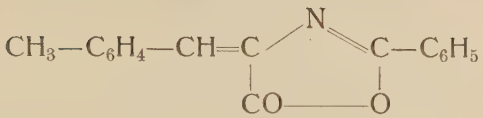
$$CH_3—C_6H_4—CH=\underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}—CH_2—COOH$$

Endlich habe ich auch die Condensation von p-Toluylaldehyd und Phenylbrenztraubensäure in alkalischer Lösung durchgeführt und erhielt dabei die gesuchte α Keto γ Hydroxysäure, welche sich jedoch bei der Reduktion mit Natriumamalgam vollkommen anders verhält als das Oxolacton, so dass man auch hier, wie in dem von Weygandt untersuchten Falle, schliessen darf, dass diese Säure in eine andere Configurationsreihe gehört.

Praktischer Teil.

Hippursäure und p.-Toluylaldehyd.

Darstellung des Azlactons.



Ein Gemisch von 26,9 gr Hippursäure (= 1 Mol. Gew.) und 12,3 gr entwässertem essigsaurem Natrium (= 1 Mol. Gew.) wurden mit 18 gr Paratoluylaldehyd (= 1 Mol. Gew.) und 45,9 gr Essigsäureanhydrid (= 3 Mol. Gew.) auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Verlauf einiger Minuten färbte sich das Reaktionsgemisch, das einen dicken Brei darstellte, vom Rande aus intensiv gelb und diese Farbe teilte sich allmählig der ganzen Masse mit. Nach knapp einer Viertelstunde war alles in eine klare Lösung übergegangen, die noch kurze Zeit weiter erwärmt wurde. Beim Erkalten erstarrte der Kolbeninhalt zu einer intensiv gelb gefärbten Krystallmasse.

Dieselbe wurde durch einen Büchnerschen Trichter abgesaugt und mit Wasser gewaschen, um das essigsaure Natrium zu entfernen. Zur Beseitigung etwa unverbrauchten Paratoluylaldehyds wurde 2—3 mal mit wenig 95 % Alkohol gedeckt. Das Rohprodukt ist leicht löslich in Chloroform Benzol, ebenso in der Wärme in Alkohol, Aether, Ligroin, unlöslich in Was-

ser. Es wurde aus Alkohol unkrystallisirt und schied sich in rein gelben, verfilzten Nädelchen ab, deren Schmelzpunkt bei 140° lag.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

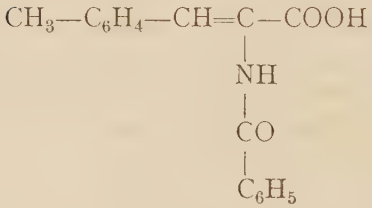
0,1632 gr Substanz lieferten
0,4619 gr CO_2
0,0741 gr H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{13}NO_2$	
C 77,56 %	C—77,19 %
H= 4,94 %	H= 5,045 %.

Stickstoffbestimmung:

0,1645 gr Substanz ergab
bei 750 B, 23° tC = 7,9 ccm N
Berechnet 5,32 %
Gefunden 5,34 %

Aufspaltung des Azlactons durch Natronlauge.



Das in oben beschriebener Weise erhaltene Azlacton wurde mit etwas mehr als der molekularen Menge Natronhydrat in der Verdünnung 1 : 10 auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Lösung erwärmt. In der Kälte ging die Einwirkung nur sehr langsam vor sich. Die Lösung wurde filtrirt und erkalten gelassen. Beim langsamen Zusatz von Salzsäure schied sich die Säure teils in krystallinischem Zustande, zum Teil in einer voluminösen körnigen Masse ab. Der krystallinische

Teil konnte direkt aus 95% Alkohol umkrystallisirt werden. Die körnige Masse wurde einigemale in kohlensaurem Natron gelöst und mit Salzsäure gefällt. Dies wurde so oft wiederholt, bis der Niederschlag einheitlich geworden war. Das gereinigte Produkt wurde nun einigemal aus 95% Alkohol umkrystallisirt und schied sich in Form farbloser kleiner Nädelchen ab, die den konstanten Schmelzpunkt 227° zeigten.

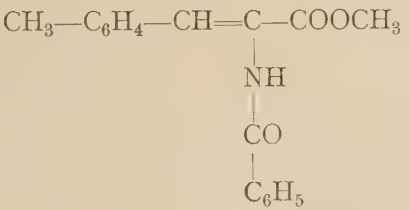
Den Lösungsmitteln gegenüber, verhält sich die Säure in folgender Weise: sie ist sehr schwer löslich in Benzol, Chloroform und Ligroin, ebenso in Wasser, leicht löslich dagegen in heissem Alkohol.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1618 gr Substanz lieferten
0,4290 gr CO_2
0,0802 gr H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{15}NO_3$	
C=72,59%	C=72,31%
H= 5,338%	H= 5,50%

Ueberführung des Azlactons in den Methylester der Säure durch methylalkoholisches Kali.



Ungefähr 2 gr Azlacton werden mit einer konzentrirten Lösung von Natriumhydroxyd in Methylalkohol bei gelinder Wärme digerirt, bis alles gelöst ist. Die Lösung wird filtrirt und nach dem Erkalten mit Wasser versetzt. Es scheidet sich ein weisser

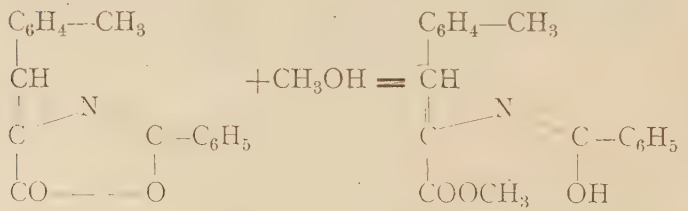
körniger Niederschlag aus, der nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser getrocknet und aus Benzol umkrystallisirt wird. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren wird der Ester in farblosen glänzenden Blättchen erhalten, die den Schmelzpunkt 144° zeigen. Er ist schwer löslich in Benzol, Chloroform, Ligroin und Alkohol.

Die Analyse ergab folgende Werte:

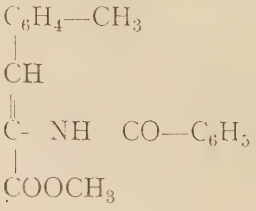
0,1637 gr Substanz lieferten
0,4387 gr CO_2
0,0879 gr H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{17}NO_3$	
C=73,23 %	C=73,09 %
H= 5,76 %	H= 5,96 %

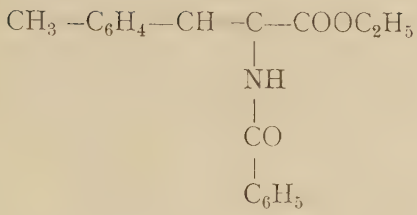
Da durch Einwirkung von Methylalkoholischem Kali der Ester der dem Azlacton zu Grunde liegenden Säure erhalten wird, so kann man die Reaktion folgendermassen formuliren:



Durch intramolekulare Umlagerung entsteht hieraus:



Aethylester.



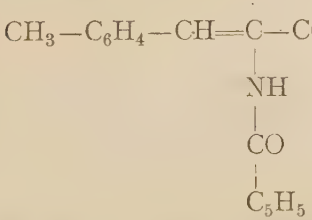
In derselben Weise wurde der Aethylester dargestellt mit einer Lösung von Natriumhydroxyd in Aethylalkohol. Beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol scheidet er sich in glänzenden Krystallen ab. Der Schmelzpunkt liegt bei 152°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1641 gr Substanz lieferten
0,4446 gr CO_2
0,0921 gr H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{19}H_{19}NO_3$	
C = 73,78 %	C = 73,88 %
H = 6,14 %	H = 6,23 %

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf das Azlacton.



Ungefähr 2 gr Azlacton wurden in einer Mischung von absolutem Alkohol und concentrirtem Ammoniak bei gelinder Wärme gelöst. Die Flüssigkeit nimmt eine rein gelbe Farbe an und scheidet beim Erkalten

eine geringe Menge eines gelblichen Niederschlages aus. Auf Zusatz von Wasser fällt ein gelblicher Niederschlag. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser wird derselbe aus 95 % Alkohol umkrystallisirt. Durch mehrmaliges Krystallisiren wurden farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 153° erhalten.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

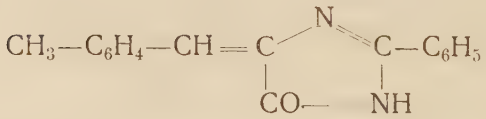
0,1637 gr Substanz lieferten
0,4351 gr CO_2
0,0869 gr H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{16}N_2O_2$	
C = 72,85 %	C = 72,49 %
H = 5,71 %	H = 5,91 %

Aus dem Analysenresultat ergibt sich, dass das Amid aus dem Azlacton durch Aufnahme von 1 Molekül Ammoniak entstanden ist.

$$C_{17}H_{13}NO_2 + NH_3 = C_{17}H_{16}N_2O_2$$

Einwirkung von Natronlauge auf das Amid der Säure.



Ungefähr 2 gr rohes Amid werden auf dem Wasserbade mit verdünnter Natronlauge erwärmt. Das in der Lauge suspendirte Amid nahm allmählich eine gelbe Farbe an, nur eine geringe Menge ging in Lösung. Mit dem Erwärmen wurde solange fortgefahren, bis alles verändert war, dann wurde abgesaugt. Das in Lösung gegangene Amid wurde durch Zusatz von Salzsäure gefällt und ebenfalls abgesaugt. Der Körper ist unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln

mit Ausnahme von Eisessig. Da sich aber der Körper beim Erhitzen mit Eisessig verändert wie die intensive Braunfärbung der Lösung anzeigt, so wurde derselbe für die Analyse nur mit Alkohol ausgekocht. Der ungelöst gebliebene Körper stellt ein hellgelbes mikrokrystallinisches Pulver dar, welches über 270° sich zersetzt.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1742 gr Substanz lieferten
0,4971 gr CO_2
0.0873 gr H_2O

Berechnet für:	Gefunden
$C_{17}H_{14}N_2O$	
C = 77,86 %	C = 77,32 %
H = 5,34 %	H = 5,56 %

Stickstoffbestimmung:

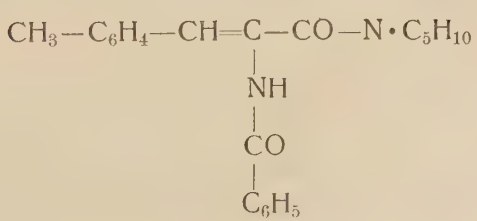
0,1354 gr Substanz ergab:
bei 763 B, 20,3° C = 12,18 ccm N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{14}N_2O$	
N = 10,6 %	N = 10,31 %.

Auf Grund dieses Analysenresultates muss geschlossen werden, dass das Amid bei der Reaktion 1 Molekul Wasser verloren hat:

$$C_{17}H_{16}N_2O_2 = C_{17}H_{14}N_2O + H_2O.$$

Einwirkung von Piperidin auf das Azlacton.



Ungefähr 2 gr Azlacton wurden mit nicht ganz 1 gr Piperidin unter Zusatz von wenig Alkohol bis zur Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Aus der fast farblosen Flüssigkeit schied sich auf Zusatz von Wasser ein dickes Oel ab, das stark nach Piperidin roch. Zur Vertreibung des überschüssigen Piperidin wurde es einige Male mit verdünnter Salzsäure erwärmt, wodurch es fest wurde. Darauf wurde es abgesaugt, ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Es stellte so zuerst gelblich gefärbte Blättchen dar, die durch weiteres Umkrystallisiren farblos und glänzend wurden. Der Schmelzpunkt liegt bei 223°.

Das Resultat der Annalyse ist folgendes:

0,1760 gr Substanz lieferten

0,4895 gr CO_2

0,1220 gr H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{22}H_{24}N_2O_2$	
C = 75,86%	C = 75,85%
H = 6,89%	H = 6,93%.

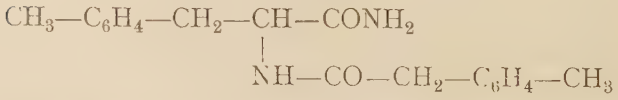
Stickstoffbestimmung:

0,1417 gr Substanz ergab

bei 745 B, 29° tC = 10,6 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,04%	N = 8,00%.

Einwirkung von Ammoniak auf die γ-Benzoylamido p-methylphenyl acrylsäure vom Schmelzpunkt 227°



10 gr Substanz wurden mit concentrirtem Ammoniak in ein Bombenrohr eingeschlossen und so lange auf

110° erhitzt, bis sich nach dem Erkalten nichts mehr abschied, was nach einem Erhitzen von 12 Stunden der Fall war. Im Rohre hatten sich weisse noch etwas gelblich gefärbte Nadeln in grosser Menge abgeschieden. Sie wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die Substanz stellte so farblose Nädelchen dar vom Schmelzpunkt 201°. Den Lösungsmitteln gegenüber verhalten sie sich folgendermassen: Leicht löslich in Chloroform und Alkohol, schwer in Benzol, sehr schwer in Aether und Ligroin, unlöslich in Wasser. Beim Einengen der ammoniakalischen Lösung schieden sich blättrige Krystalle aus, die beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol Tafeln vom Schmelzpunkt 125° lieferten. Die Krystallform und der Schmelzpunkt lassen den Körper als Benzamid erkennen.

Die Reaktionsprodukte wurden nachgewogen und hierbei der Beweis geliefert, dass die Reaktion nahezu quantitativ verlaufen ist.

Die Analyse der bei 201° schmelzenden Substanz ergab

0,1402 gr Substanz lieferten:

0,3780 gr CO_2.

0,0901 gr H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{19}H_{22}N_2O_2$	
C = 73,54 %	C = 73,53 %
H = 7,096 %	H = 7,14 %

Der Reaktionsverlauf wird durch die Gleichung wiedergegeben:

$$2\,CH_3-C_6H_4-CH\begin{array}{l} C-COOH \\ | \\ NH \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + 2\,NH_3 + H_2O$$

$$= C_{19}H_{22}N_2O_2 + 2\,C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2 + CO_2 + H_2O.$$

Darstellung der Säure.

$$CH_3—C_6H_4—CH_2—CH—COOH$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad NH—CO—CH_2—C_6H_4—CH_3$$

3 gr des Amids wurden mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade erhitzt, bis alles in Lösung gegangen war, und sich kein Ammoniak mehr abspaltet, was nach 2stündigem Kochen der Fall war, nach dem Erkalten wurde mit Salzsäure angesäuert. Es fiel ein dicker Niederschlag, der abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Er ist leicht löslich schon in der Kälte in Alkohol, Aether, Benzol und Cloroform, schwer löslich in Wasser. Er wurde in Aether gelöst und der Aether verdunsten gelassen. Die so erhaltenen schönen farblosen Blättchen zeigen den Schmelzpunkt 161° und ergeben bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1019 gr Substanz lieferten
0,2733 gr CO_2
0,0620 gr H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{19}H_{21}NO_3$	
C = 73,31%	C = 73,14%
H = 6,77%	H = 6,76%.

Spaltung der Säure durch concentrirte Salzsäure im Rohr.

$$CH_3—C_6H_4—CH_2—CH—COOH$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad NH_2$$

und $CH_3—C_6H_4—CH_2—COOH$

5 gr Säureamid wurden mit concentrirter Salzsäure während 9 Stunden im Einschlussrohr auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten war der Inhalt fast völlig zu einem

Krystallbrei erstarrt, der aber ersichtlich nicht homogener Natur war. Beim Oeffnen des Rohres war kein Druck zu bemerken. Der Inhalt wurde ausgegossen und mit Wasser verdünnt, wobei ein Teil der ausgeschiedenen Krystalle in Lösung ging. Das Ungelöste wurde abfiltrirt und mit etwas kaltem Wasser gewaschen. Es waren dünne Blättchen; sie wurden in heissem Wasser gelöst und schieden sich beim Erkalten wieder als farblose dünne Blättchen aus, die den Schmelzpunkt 89° zeigten. Waschwasser und Filtrat wurden vereinigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die nach Abdestilliren des Aethers zurückgebliebene Substanz wurde in heissem Wasser gelöst und schied sich daraus beim Erkalten gleichfalls in dünnen Blättchen vom Schmelzpunkt 89° ab.

Br. Radziszewski und P. Wispek haben in ihrer Abhandlung: „Ueber einige Derivate der 3 isomeren Xylole"! Ber. 15. 1744 die Paratoluylessigsäure beschrieben, erhalten durch Einwirkung von Cyankalium auf p-Xylylbromid und Zersetzung des gebildeten Nitrils mit Kaliumhydroxyd und ebenfalls den Schmelzpunkt 89° gefunden. In einer späteren Abhandlung Ber. 18. 1281 geben sie den Schmelzpunkt 91° an, während Claus und Croseberg Ber. 20. 2051 für dieselbe den Schmelzpunkt 74° angeben. Strassmann führt Ber. 22. 1250 den Schmelzpunkt 94° an. Die Eigenschaften der Säure wurden den von Radziszewski und Wispek beschriebenen entsprechend gefunden. Die Säure wurde getrocknet und der Analyse unterworfen: die folgendes Resultat lieferte:

0,1636 gr Substanz lieferten:
0,4307 gr CO_2
0,1017 gr H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_{10}O_2$	
C = 72,00%	C = 71,80%
H = 6,66%	H = 6,90%

Die ausgeätherte salzsaure Lösung wurde zur Trockene verdampft, in heissem Wasser aufgenommen und filtrirt. Zu der wässerigen Lösung wurde Ammoniak im Ueberschuss hinzugegeben. Es fielen farblose dünne Blättchen aus, die abfiltrirt und nach der von Erlenmeyer sen. und Lipp für das Phenylalanin angegebenen Methode durch Lösen in heissem Wasser und fällen mit absolutem Alkohol gereinigt wurden. Da das Paramethylphenylalanin sehr schwer in Wasser löslich ist, konnte es auch durch einfaches Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden. Es schied sich hierbei in sternförmig angeordneten kleinen Krystallen ab, die sich bei 265° zersetzten.

Eine Analyse der getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

0,2315 gr Substanz lieferten:
0,5687 gr CO_2
0,1557 gr H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_{13}NO_2$	
C = 67,04%	C = 66,99%
H = 7,26%	H = 7,47%

Zur näheren Characterisirung wurde bei einem anderen Versuche die salzsaure Lösung ebenfalls auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft. Die hinterbleibende Krystallmasse wurde zur Reinigung in wenig heissem Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und heiss mit dem gleichen Volumen concentrirter Salzsäure versetzt. Beim Erkalten schied sich das salzsaure Salz in farblosen Krystallen ab. Dieselben wurden bei 100° getrocknet und der Chlorbestimmung unterworfen. Auch hier entsprach die gefundene Chlormenge, wie schon Erlenmeyer jr. und Kunlin bei den auf dieselbe Weise dargestellten Phenylalanin zeigten, nicht dem normalen Salz, sondern dem halbsalzsauren Paratoluyalanin, in dem auf 2 Moleküle Base 1 Molekül Salzsäure entfällt:

0,1284 gr Substanz lieferten:
0,0465 gr AgCl
Berechnet für $(C_{10}H_{13}NO_2)_2HCl$:
Cl = 8,99%
Gefunden:
Cl = 8,95%.

Das normale Salz wurde erhalten aus dem gereinigten Chlorhydrat nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuumexiccator über Kaliumhydroxyd und concentrirter Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz.

Eine Chlorbestimmung in diesem Salze lieferte folgende Zahlen:

0,2197 gr Substanz lieferten:
0,1462 gr AgCl
Berechnet für $(C_{10}H_{13}NO_2)$ HCl:
Cl = 16,47%
Gefunden:
Cl = 16,43%.

Kupfersalz.

Auf Zusatz von Kupfercarbonat zu einer wässrigen Lösung von Paramethylphenylalanin verschwindet bei längerem Erhitzen die grüne Farbe des Carbonats und es tritt an Stelle des Carbonats eine blaue Ausscheidung des Kupfersalzes des p-Tolylalanins, ohne dass auch nur vorübergehend die Lösung gefärbt erschien. Daraus war zu schliessen, dass das Kupfersalz des p-Tolylalanins in Wasser unlöslich ist. Es wurde desshalb zur Darstellung des Kupfersalzes ein Ueberschuss der Amidosäure angewandt und so lange erhitzt, bis keine Teilchen von dem Carbonat mehr vorhanden waren. Der gebildete blaue Niederschlag wurde abfiltrirt und ausgewaschen. Nach dem Trocknen bei 100° wurde die Kupferbestimmung in der

Weise ausgeführt, dass das Salz in einem offenen Tiegel sehr vorsichtig erhitzt wurde, bis alle organische Substanz verbrannt war, nachher wurde geglüht, erkalten lassen und gewogen. Letzteres wurde so oft wiederholt, bis Gewichtskonstanz eintrat.

0,2634 gr gaben 0,0506 gr CuO

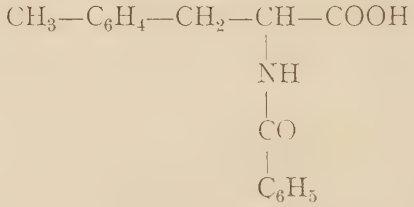
Berechnet für $(C_{10}H_{14}NO_2)_2Cu$

Cu = 15,179 %

Gefunden:

Cu = 15,337 %

Reduktion der Benzoylamido-p-toluylacrylsäure vom Schmelzpunkt 227 mit 3 % Natriumamalgam.



10 gr der Säure wurden in Natriumcarbonatlösung gelöst und mit der berechneten Menge Natriumamalgam versetzt, wobei beständig Kohlensäure eingeleitet wurde. Nachdem alles Amalgam verbraucht war, wurde abfiltrirt und mit verdünnter Salzsäure gefällt; es schieden sich weisse Flocken ab, die abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet wurden. Um die etwa noch unreducirte Säure von der reducirten zu trennen, wurde der getrocknete Niederschlag in Essigsäureanhydrid gelöst, wobei sich die unreducirte Säure in das Azlakton vom Schmelzpunkt 140° umwandelt. Mit Wasser zersetzt, fiel ein dicker hellgelber Niederschlag, der, nach dem Abfiltriren, mit Natriumcarbonat in der Kälte digerirt wurde. Von dem

Azlakton, das ungelöst bleibt, wird abfiltrirt und die reducirte Säure in dem Filtrat mit Salzsäure gefällt. Zur Krystallation wurde verdünnte Essigsäure gewählt, wobei sich die Lösung und die ausgeschiedenen Krystalle etwas grünlich färbten. Trotz Kochens mit Tierkohle konnte diese Färbung, die offenbar von einer Oxydation einer geringen Verunreinigung herstammte, nicht entfernt werden. Auch bei der Krystallation aus Essigester, wobei sich schöne Krystalle bildeten, trat diese Färbung beim Stehen an der Luft ein. Die umkrystallisirte Säure schmilzt bei 174°.

Eine Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,2639 gr. Substanz lieferten
0,6964 gr CO_2
0,1483 gr H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{17}NO_3$	
C = 72,08 %	C = 71,97 %
H = 6,05 %	H = 6,24 %

Spaltung der Säure durch concentrirte Salzsäure im Rohr.

$$CH_3—C_6H_4—CH_2—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}—COOH$$

und $C_6H_5—COOH$

5 gr der Säure wurden im Einschlussrohr mit concentrirter Salzsäure während 9 Stunden auf 150° erhitzt. Der Inhalt war nach dem Erkalten zum grossen Teile zu einer krystallinischen Masse erstarrt, er wurde ausgegossen und mit Wasser verdünnt. Die ungelöst gebliebenen Krystalle wurden abfiltrirt und ausgewaschen. Das Filtrat wurde hierauf mit Aether ausgeschüttelt und der Aether verdampft. Der Rückstand wurde mit den ungelöst gebliebenen Krystallen in heissem Wasser gelöst und schied sich daraus in

Krystallen ab, die einen Schmelzpunkt bei ungefähr 100° zeigten.

Die Krystalle wurden durch Sublimation gereinigt und zeigten so den Schmelzpunkt 121°, der der Benzoësäure zukommt.

Die ausgeätherte Flüssigkeit wurde zur Trockenen verdampft, und wie früher angegeben, weiter behandelt. Auch hier wurde Paratoluylalanin erhalten, das durch den Zersetzungspunkt und durch das unlösliche Kupfersalz characterisiert wurde.

Ueberführung der Säure $C_{17}H_{15}NO_3$ in eine α Ketonsäure durch wassriges Natron

$$CH_3—C_6H_4—CH_2—CO—COOH$$

10 gr Azlacton wurden mit 5 gr Natronhydrat in 50 ccm H_2O 8—10 Stunden auf freier Flamme am Rückflussrohr gekocht. Das Lacton löste sich allmählich auf; nach und nach färbt sich die Flüssigkeit braun und es entwickelt sich Ammoniak. Sobald, nach Abnahme des Kühlers, sich in den Wasserdämpfen nur mehr wenig Ammoniak nachweisen liess, wurde die Reaktion unterbrochen. Zu der Lösung wurde nach dem Erkalten Salzsäure hinzugefügt. Zuerst scheidet sich ein dickes Oel ab, dann ein grünlicher Niederschlag, und hierauf die Ketonsäure in schönen weissen Flocken. Die ersten Ausscheidungen, die etwas grünlich gefärbt waren, bestanden aus Benzoësäure. Beim Uebersättigen mit Salzsäure und Stehenlassen über Nacht war am nächsten Tage wiederum Säure ausgeschieden. Sie wurde aus Benzol umkrystallisirt und schied sich daraus in glänzenden Blättchen ab, die den Schmelzpunkt 166° zeigten. Sie ergab in Alkohol gelöst mit Eisenchloridlösung eine intensive Grünfärbung. Die Säure ist in Ligroin schwer, in Chloroform, Benzol und Wasser in der Hitze löslich, in Alkohol schon in der Kälte.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1609 gr Substanz lieferten
0,3953 gr CO_2
0,0853 gr H_2O

Berechnet für: $C_{10}H_{10}O_3$	Gefunden:
C = 67,41 %	C = 67,004 %
H = 5,61 %	H = 5,89 %

Der Prozess verlief also der Erwartung gemäss nach der Gleichung:

$$C_{17}H_{15}NO_3 + 2H_2O = C_{10}H_{10}O_3 + C_6H_5COOH + NH_3$$

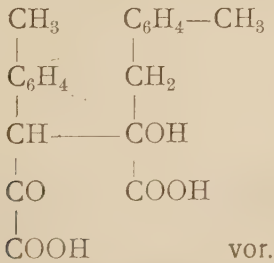
Nach der Abscheidung der Ketonsäure bildet sich im Filtrat derselben nach längerem Stehen in geringer Menge ein weiterer Niederschlag einer bei 192° schmelzenden Säure.

Die Analyse ergab:

0,1649 gr Substanz lieferten
0,4071 gr CO_2
0,0841 gr H_2O

Berechnet für: $C_{10}H_{10}O_3$	Gefunden:
C = 67,41 %	C = 67,33 %
H = 5,61 %	H = 5,66 %

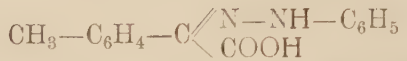
Aller Wahrscheinlichkeit nach liegt hier eine bimolekulare Säure der Formel:



vor.

Die Ausbeute an Ketonsäure ist ausserordentlich gering.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Paratoluylbrenztraubensäure.



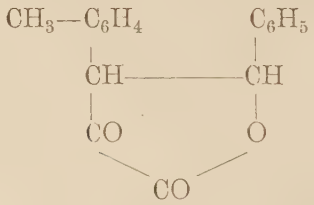
1 gr Säure wurde in kohlensaurem Natron in der Wärme gelöst und nach dem Erkalten 0,7 gr. Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung hinzugefügt. Es fiel ein brauner Niederschlag, der abfiltrirt, ausgewaschen und auf Thon getrocknet wurde. Der getrocknete Niederschlag wurde mit Benzol digerirt und abgesaugt und aus absolutem Alkohol krystallisirt. Er schied sich in gelblichen Blättchen ab, die den Schmelzpunkt 169° zeigten

Stickstoffbestimmung:

0,0925 gr Substanz ergab
bei 745 B, 29, 5° t C = 9,1 ccm N

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{16}N_2O_2$	
N = 10,44 %	N = 10,44 %

Einwirkung von Benzaldehyd auf die Paratoluylbrenztraubensäure.



Eine Mischung von 2 gr Paratoluylbrenztraubensäure und 1,2 gr Benzaldehyd wurden mit concentrirter Salzsäure übergossen und in das Gemisch unter guter Kühlung trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Die Lösung nahm eine dunkelbraune Farbe an, während sich zu-

gleich die darin suspendirten Teilchen zu braunen Massen zusammenballten. Das Reaktionsgemisch wurde nach 1—2stündigem Einleiten des Salzsäuregases, lose verkorkt, und einige Tage sich selbst überlassen. Hierauf wurde abfiltriert und der Rückstand in absolutem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schieden sich langsam farblose Krystalle ab, die in Wasser sehr schwer, in Alkohol schwer, leicht löslich dagegen in Benzol, Aether und Chloroform waren und den Schmelzpunkt $192^1/_2{}^0$ zeigten. Die aus Alkohol erhaltenen Krystalle verwittern sehr leicht an der Luft, sie wurden deshalb im Vacuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und hierauf analysirt.

Die Analyse ergab:

0,1642 gr Substanz lieferten
0,4611 gr CO_2
0,0801 gr H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{14}O_3$	
C = 76,69 %	C = 76,58 %
H = 5,26 %	H = 5,43 %

Bei der Bestimmung des Krystallalkohols wurde gefunden: 0,24610 gr frisch dargestelltes α-Ketolacton zeigten nach dem Trocknen im Vacuum bis zur Gewichtskonstanz eine Abnahme von 0,03602 gr.

Berechnet für $C_{17}H_{14}O_3 + C_2H_5OH$
$C_2H_5OH = 14,74\ \%$

Gefunden:
$C_2H_5OH = 14,63\ \%$

Die Reaktion bei der Condensation der α-Ketonsäure mit Benzaldehyd lässt sich also durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_{10}H_{10}O_3 + C_6H_5CHO = C_{17}H_{14}O_3 + H_2O$$

Umwandlung des α-Ketolactons in das entsprechende Stilben.

$C_6H_5—CH—CH—C_6H_4—CH_3$.

1 gr α-Ketolacton wurde in einem Reagenzrohr im Schwefelsäurebad auf eine Temparatur von 205—210° erhitzt und 1 Tag auf dieser Temperatur erhalten. Das Lacton schmolz zu einem roten Oele zusammen unter fortwährender Entwickelung von Kohlensäure und Kohlenoxyd. Um zu konstatieren, dass alles umgewandelt war, wurde ab und zu nach dem Erkaltenlassen eine kleine Probe der erstarrten Masse herausgenommen und in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid versetzt. Stellte sich noch Grünfärbung ein, so wurde weiter erhitzt. Nachdem bei einer Probe keine Grünfärbung mehr eingetreten war, wurde die Masse aus dem Reagenzrohr herausgenommen und mit wenig Alkohol zu einem Brei angerührt und abgesaugt. Der Rückstand wurde mit wenig Alkohol gedeckt und letzterer langsam durchgesaugt. Dies wurde so oft wiederholt bis der abtropfende Alkohol nur mehr schwach gelb gefärbt erschien. Nun wurde in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schieden sich kleine prachtvoll perlmutterartig glänzende Blättchen ab, die den Schmelzpunkt 119° zeigten. Eine Verbrennung konnte bei der geringen Menge der Substanz nicht ausgeführt werden.

Auf Grund des Schmelzpunktes und des Vergleichs mit dem weiter unten beschriebenen Methylstilben ist an der Identität beider Körper nicht zu zweifeln.

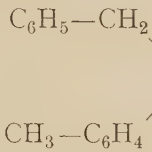
In der Litteratur findet sich das Methylstilben in folgenden Abhandlungen beschrieben:

1) Ber. 14. 1646, W. Mann „Ueber Methyldesoxybenzoïn."

Bei der Behandlung des Chlorides der Phenylessigsäure mit Toluol und Aluminiumchlorid entsteht

Methyldesoxybenzoïn, das durch Behandeln mit einer Lösung von Natrium in Alkohol in das

Benzyl p-Toluylcarbinol



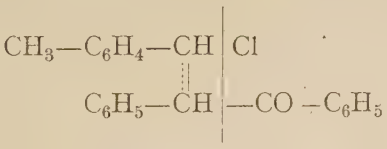
übergeht. Dieses liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Methylstilben. Schmelzpunkt 117°.

2) Ber. 18. 1945. R. Anschütz. „Ueber eine neue Bildungsweise aromatischer Kohlenwasserstoffe."

Durch Erhitzen von Zimmtsäurechlorid mit p-Kresol entsteht Zimmtsäure p-Kresolester,

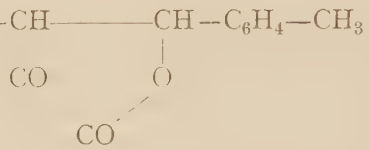
$$C_6H_5-CH{=}CH-COOC_6H_4-CH_3,$$

aus dem durch langsame Destillation unter gewöhnlichem Druck Methylstilben erhalten wird. Sm. P. 120°. In neuerer Zeit haben A. Klages und F. Tetzner Ber. 35. 3965. „Ueber Alkylidendesoxybenzoïne". Das Methylstilben erhalten durch Destillation von Methylchlorbenzyl-Desoxybenzoïn unter vermindertem Druck.



Phenylbrenztraubensäure und p-Toluylaldehyd.

α-Oxo β-Phenyl γ-Toluyl-Butyrolacton.



24,6 gr Phenylbrenztraubensäure und 18 gr Paratouylaldehyd wurden mit einander gemischt und in rauchender Salzsäure suspendirt. In diese Flüssigkeit wurde trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung etwa eine halbe Stunde lang eingeleitet und dann 3 Tage stehen gelassen. Schon beim Einleiten ballte sich ein bräunlicher Körper in Klümpchen zusammen, während die Flüssigkeit sich braun färbte. Nach und nach wurden die Klümpchen fest und nach der angegebenen Zeit wurde die salssaure Lösung abgesaugt und der Rückstand mit Wasser ausgewaschen. Die zurückbleibende braune Masse wurde in einer Reibschale zerrieben und mit Wasser vermischt und abgesaugt. Darnach war sie nur mehr hellbraun gefärbt. Sie wurde abermals in einer Reibschale, dieses Mal mit 95% Alkohol gemischt und fest zerrieben und abgesaugt. Sie erschien nun vollständig farblos. Sie wurde noch mit absolutem Alkohol, der langsam mit der Pumpe durchgesaugt wurde, gedeckt. Die farblose Substanz wurde in absolutem Alkohol in der Wärme gelöst; beim Erkalten schieden sich prachtvolle, kleine farblose Krystalle ab, die den Schmelzpunkt 187° zeigen. In geringer Menge wurden beim Einengen Krystalle (Prismen) vom Schmelzpunkt 191° erhalten. Auf Grund des verschiedenen Schmelzpunktes und der vollständig verschiedenen Krystallform muss man annehmen, dass hier die zwei stereoisomeren Lactone vorliegen.

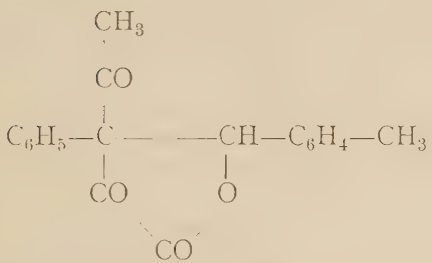
Das Lacton von Schmelzpunkt 187° ist in Aether leicht löslich, schon in der Kälte, in Chloroform in der Hitze ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich dagegen in Wasser. In alkoholischer Lösung gibt es mit Eisenchloridlösung eine intensive Grünfärbung.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1853 gr Substanz lieferten:
0,5208 gr CO_2
0,0909 gr H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{14}O_3$	
C = 76,69%	C = 76,65%
H = 5,26%	H = 5,45%.

Acetylverbindung.



1 gr Lacton wurde mit Essigsäureanhydrid versetzt, auf dem Wasserbade gelöst und hierauf längere Zeit auf freier Flamme am Rückflusskühler erhitzt. Die Lösung nahm allmählich eine gelbliche Farbe an. Nach dem Erkalten wurde sie mit Wasser versetzt und tüchtig geschüttelt, bis alles Anhydrid zersetzt war; es schied sich ein schwach gelblich gefärbter Körper aus, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Nach dem Trocknen wurde er in heissem absolutem Alkohol gelöst, woraus er sich nach dem Erkalten in farblosen Nädelchen ausschied, die mit Eisenchloridlösung keine Grünfärbung mehr zeigten. In reinem Zustande schmilzt der Körper bei

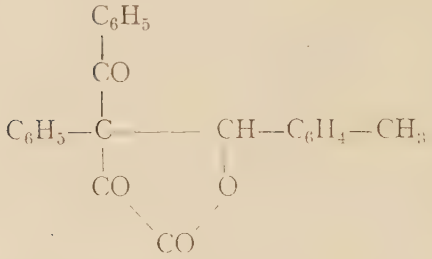
141° und ist löslich in Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform, unlöslich dagegen in Wasser.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,2422 gr Substanz lieferten:
0,6563 gr CO_2
0,1138 gr H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{19}H_{16}O_4$	
C = 74,02%	C = 73,90%
H = 5,19%	H = 5,22%.

Benzoylverbindung.



Die Benzoylverbindung wurde nach der Schotten-Baumann'schen Reaktion dargestellt.

2 gr Lacton wurden mit 0,82 gr Kali, das in Wasser gelöst war, in einen Mörser zu einem Brei angerührt, darauf wurde dieser abgesaugt und getrocknet. Nach dem Trocknen wurde das Salz mit der berechneten Menge 0,7 gr Benzoylchlorid fest durchgeknetet, bis die Masse vollkommen homogen war. Hierauf wurde wieder abgesaugt und mit Wasser gut ausgewaschen. Nach abermaligem Trocknen wurde die Substanz in absolutem Alkohol gelöst, aus welcher Lösung sie in weissen etwas verfilzten Nädelchen auskrystallisirte, die den Schmelzpunkt 157° zeigten. Mit Eisenchloridlösung zeigte sie ebenfalls keine Grünfärbung mehr. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie bei der

Acetylverbindung. Folgende Zahlen wurden bei der Verbrennung erhalten:

0,1112 gr Substanz lieferten
0,3173 gr CO_2
0,0521 gr H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{24}H_{18}O_4$	
C — 77,83%	C — 77,82%
H — 4,86%	H — 5,20%.

Umwandlung des Lactons in das entsprechende Stilben.

$$CH_3—C_6H_4—CH=CH—C_6H_5$$

5 gr Lacton wurden fein pulverisirt in einem Reagenzrohr im Schwefelsäurebad etwas über den Schmelzpunkt erhitzt. Das Lacton schmolz unter fortwährender Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenoxyd zu einem dunkelroten Oele zusammen. Das Erhitzen wurde bis zum Aufhören der Gasentwicklung fortgesetzt. Da dieses Verfahren sehr lange Zeit (2—3 Tage) erforderte, verfuhr ich bei einer weiteren Probe so, dass ich das Lacton im Reagenzrohr vorsichtig mit russender Flamme erhitzte bis zum Aufhören der Gasentwicklung. Die Dauer dieser Reaktion war nur 3—4 Stunden. Nach dem Erkalten wurde das Oel fest. Um zu konstatiren ob die Substanz in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid noch eine Grünfärbung ergab, wurde eine Probe herausgenommen; gab diese noch die Grünfärbung so wurde weiter erhitzt, bis die Lösung mit Eisenchlorid nicht mehr grün färbte. Die erstarrte krystallinische Masse, die eine rotbraune Farbe hatte, wurde mit möglichst wenig Alkohol zu einem Brei angerührt und abgesaugt. Der Rückstand auf dem Filter wurde mit wenig Alkohol gedeckt und letzterer mit der Pumpe langsam durch-

gesaugt. Dies wurde so oft wiederholt, bis der abtropfende Alkohol nur mehr schwach gelblich gefärbt erschien. Hierauf wurde die Substanz in absolutem Alkohol in der Hitze gelöst. Beim Erkalten schieden sich prachtvolle perlmutterglänzende Blättchen ab, die den Schmelzpunkt 119° zeigten. Der Körper ist in Aether, Chloroform und Benzol schon in der Kälte löslich, in Alkohol in der Hitze, unlöslich in Wasser. Mit Eisenchlorid gibt er in alkoholischer Lösung keine Grünfärbung mehr.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1822 gr Substanz lieferten
0,6196 gr CO_2
0,1220 gr H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_{14}$	
C = 92,78%	C = 92,74%
H = 7,21%	H = 7,44%.

Zur weiteren Identificirung wurde das Bromid dargestellt.

Methylstilbendibromid.

1 gr Stilben wurde in einem mit Clorcaliumrohr und Tropftrichter versehenen Kölbchen in möglichst wenig Chloroform gelöst und aus dem Trichter die berechnete Menge Brom in zehnprozentiger Chloroformlösung langsam zutropfen lassen. Zuerst entfärbte sich jeder Tropfen vollständig, gegen Ende der Reaktion wurde das Brom nicht mehr verbraucht, die Lösung färbte sich infolgedessen rötlich. Gleichzeitig hatte sich ein krystallinischer Körper abgeschieden. Nach dem vollständigen Verdunsten des Chloroforms im Vacuum-Exsiccator waren etwas gelblich gefärbte Krystalle zurückgeblieben, die nochmals aus Chloroform umkristallisirt wurden und dann seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 186° ergaben. Schon bei 175°

beginnen sie sich zu zersetzen und braun zu werden. Das Bromid ist leicht löslich in Chloroform, schwer löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Wasser. Bei der Brombestimmung wurde in folgender Weise verfahren: 0,0947 gr Stilbendibromid wurde nach der Vollhard'schen Methode mit 1 Teil Soda und 2 Teilen Salpeter in zwei umgekehrt ineinander gestellten Tiegeln vorsichtig geglüht, bis alle organische Substanz vernichtet war. Nach dem Erkalten wurde in Wasser aufgenommen mit verdünnter Salpetersäure angesäuert und mit einer Lösung von salpetersaurem Silber versetzt. Es fiel ein gelblich weisser Niederschlag von Bromsilber aus, der in einem vorher tarirten Gooch'schen Tiegel abgesaugt, mit Wasser gewaschen, mit Alkohol und zuletzt mit Aether gedeckt wurde. Er wurde im Trockenschrank bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, worauf die Brombestimmung folgendes Resultat lieferte:

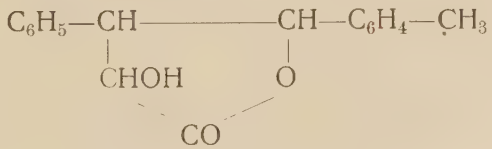
0,0947 gr Methylstilbendibromid lieferten
0,10063 gr Ag Br

Berechnet für: $C_{15}H_{14}Br_2$
Br = 45,19 %

Gefunden:
Br = 45,08 %

Die Eigenschaften des Methylstilbens und des Methylstilbendibromids stimmen also genau mit den Angaben von Anschütz überein, die derselbe über diese Körper gemacht hat.

Reduktion des Lactons mit 3 prozentigem Natriumamalgam.



4 gr reines Lacton wurden fein pulverisirt, in Wasser suspendirt und nach und nach mit dem zwölf-

fachen der theoretisch berechneten Menge Natriumamalgam versetzt. Das Lacton löste sich allmählich auf in dem Masse, wie die Flüssigkeit alkalisch wurde. Um zu verhindern, dass die Lösung zu stark alkalisch wurde, wurde während der ganzen Dauer der Reduktion Kohlensäure eingeleitet. Zur Prüfung, ob alle Substanz reduzirt war, wurde ab und zu eine Probe in einem Reagenzrohr herausgenommen, mit Salzsäure angesäuert, abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Der Niederschlag wurde in absolutem Alkohol gelöst und Eisenchloridlösung zugegeben. War noch unreduzirte Substanz vorhanden, so entstand eine tiefgrüne Färbung.

Nachdem durch eine Probe das Ende der Reduction erwiesen war, wurde von dem Quecksilber abgegossen, in ein Becherglas filtrirt und verdünnte Salzssäure zugegeben. Die Flüssigkeit trübte sich stark milchig ohne dass ein Niederschlag sich ausschied. Erst nach tüchtigem Umrühren mit einem Glasstabe und dreistündigem Stehen, hatte sich ein flockiger Niederschlag am Boden des Gefässes abgesetzt. Er wurde abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und im Vacuum getrocknet. Um ihn von eventuellen Unreinigkeiten und unorganischen Bestandteilen zu reinigen, wurde er in Benzol gelöst und von dem Ungelösten, das sich bei der Untersuchung als unorganische Substanz erwies, abfiltrirt. Aus der Benzollösung schied sich das Lacton in radial geordneten Nädelchen ab, die den Schmelzpunkt 103 -120° zeigten. Sie enthielten offenbar Krystallbenzol, da sie beim längeren Stehen an der Luft verwitterten. Nach dem vollständigen Trocknen im Vacuum wurden sie in Aether gelöst und schieden sich bei sehr langsamem Verdunsten desselben in grossen, prachtvollen Krystallen ab, die den Schmelzpunkt 123° zeigten.

Eine Verbrennung lieferte folgendes Resultat:

0,1451 gr Substanz lieferten
0,4049 gr CO_2
0,0782 gr H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{16}O_3$	
C = 76,12%	C = 76,10%
H = 5,96%	H = 5,98%.

Das salzsaure Filtrat wurde, um das etwa noch in Lösung gebliebene Lacton zu erhalten, einige Zeit stehen gelassen und öfters tüchtig umgerührt, es fiel noch eine kleine Menge Niederschlag aus, der abfiltriert und gewaschen und getrocknet wurde. Aus Bensol krystallisirt, schieden sich verfilzte weisse Nädelchen ab, die den Schmelzpunkt 160° zeigten. Die Flüssigkeit wurde nun aufgekocht und rasch abgekühlt, wobei sie sich wieder trübte, ohne aber einen Niederschlag abzuscheiden. Sie wurde deshalb ungefähr auf die Hälfte eingeengt und im Extractions-Apparat von Kutscher und Steudel mit Aether ausgezogen. Der Aether wurde im Vaccum verdunsten lassen und der Rückstand wie oben behandelt. Auch diese Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 160°. Sie wurden ebenfalls im Vacuum getrocknet, in Aether gelöst und der Aether sehr langsam verdunsten lassen. Es schieden sich feste Nädelchen ab, die den Schmelzpunkt 160° zeigten.

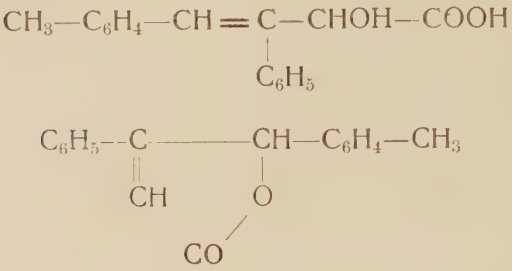
Die Verbrennung ergab:

0,1634 gr Substanz lieferten
0,4557 gr CO_2
0,0898 gr H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{16}O_2$	
C = 76,12%	C = 76,06%
H 5,96%	H = 6,10%.

Es sind also bei der Reduction zwei isomere Hydroxylactone entstanden.

Reduction des Lactons durch Kochen mit Zinkstaub und Eisessig.



8 gr Lacton wurden mit 150 ccm Eisessig und 8 gr Zinkstaub versetzt und drei Stunden im Oelbad am Rückflusskühler gekocht. Darnach wurden weitere 8 gr Zinkstaub zugegeben und wieder 2 Stunden erhitzt. Von Zeit zu Zeit wurde unterbrochen, eine kleine Probe herausgenommen, mit Wasser versetzt, der entstandene Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und in Alkohol gelöst. Sobald auf Zusatz von Eisenchloridlösung keine Grünfärbung mehr auftrat, konnte die Reaktion als beendet angesehen werden. Dies war nach fünfstündigem Erhitzen der Fall. Es wurde nun erkalten gelassen, vom Zinkkuchen abgegossen und mit Wasser versetzt. Es fiel ein milchiger Niederschlag, der in der ganzen Flüssigkeit verteilt blieb und sich erst nach tüchtigem Umrühren und einstündigen Stehen zusammenballte zu einer harzigen Masse und weisslichen Flocken. Der Zinkkuchen wurde einige Male mit Wasser ausgezogen, um die Essigsäure und das essigsaure Zink zu entfernen. Der wässerige Auszug, der neben einer kleinen Menge in Wasser suspendirter Substanz, zum grössten Teile aus essigsaurem Zink bestand, wurde dem aus der essigsauren Lösung durch Versetzen mit Wasser erhaltenen Niederschlage zugefügt. Hierauf wurde abfiltrit, tüchtig mit Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet.

Die trockene Substanz wurde eine Stunde lang auf dem Wasserbade mit einer concentrirten Lösung von doppeltkohlensaurem Natrium erhitzt, und dann abfiltrirt. Der neutrale ungelöst gebliebene Rückstand wurde getrocknet und hierauf in wenig absolutem Alkohol in der Hitze gelöst. Beim Erkalten schieden sich lange, glatte Nadeln ab die den Schmelzpunkt 138° zeigten.

Die Menge des so erhaltenen Körpers, der wie die weitere Untersuchung zeigte, ein ungesättigtes Lacton ist, war so gering, dass keine Verbrennung hiervon gemacht werden konnte.

Das Filtrat gab auf Zusatz von Salzsäure einen dicken Niederschlag, der in der ganzen Flüssigkeit verteilt blieb und sich erst nach tüchtigem Umrühren zu weissen etwas gelblich gefärbten Flocken zusammenballte. Nach halbtägigem Stehen wurde er abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet. Die trockene Substanz wurde aus Chloroform mit etwas Ligroin umkrystallisirt und stellte so harte, farblose Nädelchen dar, die den Schmelzpunkt 127° zeigten, Von der im Exsiccator getrockneten Substanz ergab eine Verbrennung folgende Zahlen:

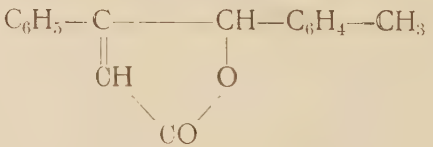
0,1569 gr Substanz lieferten
0,4378 gr CO_2
0,0924 gr HO_2

Berechnet für die Säure:	Gefunden:
$C_{11}H_{10}O_4$	
C = 76,12%	C = 76,10%
H = 5,97%	H = 6,54%

Sie färbt blaues Lakmuspapier rot und ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, schwer in Ligroin, fast unlöslich in Wasser. Der Zinkkuchen, der mit Wasser ausgezogen war, wurde in einem Mörser grob gepulvert und mehrere Male mit wässerigen Ammoniak übergossen und einen Tag stehen gelassen.

um das Zink von der an dasselbe gebundenen Säure zu trennen. Es wurde vom ungelöst gebliebenen Rückstand abfiltrirt und verdünnte Salzsäure zum Filtrat zugegeben. Es fiel ein dicker weisser Niederschlag aus, der einige Zeit stehen gelassen, hierauf abfiltrirt und mit Wasser gewaschen wurde. Der Niederschlag wurde nochmals in Ammoniak gelöst, wobei alles vollständig in Lösung ging und wiederum mit Salzsäure gefällt. Der entstandene dicke Niederschlag wurde abfiltrirt, ausgewaschen und im Vacuum getrocknet. Die Filtrate und Waschwässer wurden vereinigt und mit Aether ausgezogen und der Aether verdampft. Es blieb noch ein kleiner weisser Rückstand, der mit dem zuerst erhaltenen Niederschlag nach dem Trocknen vereinigt und aus Chloroform mit Zusatz von etwas Ligroin umkrystallisirt wurde. Es schieden sich wiederum die harten Nädelchen ab, die den Schmelzpunkt 127° zeigten. Die Säure ist also indentisch mit der oben erhaltenen und stellt die gesuchte $\beta\gamma$-ungesättigte α-Hydroxysäure dar.

Umwandlung der ungesättigten Säure vom Schmelzpunkt 127° in das $\alpha\beta$ ungesättigte Lacton.



1 gr Säure wurde in einem Erlenmeyer-Kolben mit Essigsäure-Anhydrid bedeckt und vorsichtig ein Gemisch von Essigsäure-Anhydrid und 2 Tropfen concentrirter Schwefelsäure unter Kühlung zugefügt. Bei der Zugabe löste sich die Säure unter geringer Wärmeentwicklung auf und die Lösung nahm eine gelbliche Farbe an. Es wurde 1—2 Stunden stehen gelassen und hierauf

mit Wasser versetzt und tüchtig geschüttelt, bis die Flüssigkeit fast klar geworden war. Dabei schied sich ein flockiger weisser Niederschlag ab, der abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisirt erhält man glänzende platte Nadeln die den Schmelzpunkt 138° zeigten.

Die im Exsiccator getrocknete Substanz wurde analysirt und ergab folgende Werte:

0,1405 gr Substanz lieferten
0,4192 gr CO_2
0,0728 gr H_2O

Berechnet für: $C_{17}H_{14}O_2$	Gefunden:
C 81,60%	C 81,37%
H 5,60%	H 5,75%.

Es liegt also das erwartete $\alpha\beta$ ungesättigte Lacton vor, welches auf Grund seiner Eigenschaften identisch ist mit dem oben erhaltenen neutralen Körper des gleichen Schmelzpunktes.

Umwandlung der ungesättigten Säure vom Schmelzpunkt 127° in die Ketonsäure und das $\alpha\beta$ ungesättigte Lacton.

$$CH_3—C_6H_4—CO—\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}—CH_2—COOH$$

1 gr Säure wurde mit verdünnter (ungefähr 10%) Salzsäure 4 Stunden am Rückflusskühler über freier Flamme erhitzt. Die Säure löste sich zum Teil, zum Teil schmolz sie zu einem hellbraunen Oele zusammen. Die Flüssigkeit, die zuerst milchig trübe war, wurde allmählich bei längerem Kochen vollständig klar. Nach vierstündigem Kochen wurde unterbrochen und erkalten gelassen.

Das Oel erstarrte allmählich zu einer festen Masse. Die Flüssigkeit wurde mitsammt der festen Substanz in Aether aufgenommen und der Aether abdestillirt. Der braunliche Rückstand wurde mit doppeltkohlensaurem Natrium ungefähr 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und hierauf von einem ungelöst gebliebenen kleinen Rückstand abfiltrirt. Derselbe wurde ausgewaschen und getrocknet und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die derben Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 138° und die für das $\alpha\beta$ ungesättigte Lacton charakteristische Krystallform. Es war also bei 4stündigem Kochen $\alpha\beta$ ungesättigtes Lacton nur in geringer Menge entstanden. Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert, geschüttelt und stehen gelassen. Der gebildete bräunliche Niederschlag wurde hierauf abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Nach mehrmaligen Umkrystallisiren aus Chloroform unter Zusatz von etwas Ligroin wurde er in kleinen farblosen Krystallen erhalten, die den Schmelzpunkt 155° zeigten.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1604 gr Substanz lieferten
0,4465 gr CO_2
0,0872 gr H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{16}O_3$	
C = 76,12%	C = 75,91%
H = 5,97%	H = 6,04%.

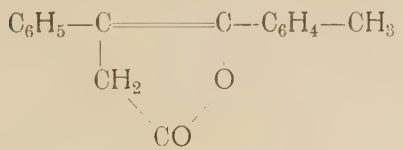
Die Säure ist in Ligroin und Wasser sehr schwer löslich, leicht löslich in Aether und heissem Alkohol, schon in der Kälte in Chloroform und Benzol.

Ein Teil wurde in viel Alkohol gelöst und schied sich daraus beim langsamen Verdunsten in schönen kleinen prismatischen Krystallen ab.

Die γ-Ketonsäure wurde noch durch Umwandlung des $\alpha\beta$ ungesättigten Lactons vom Schmelzpunkt 138°

in folgender Weise dargestellt. 1 gr des reinen Lactons wurden auf dem Wasserbade in Natronlauge gelöst. Die Substanz löste sich sehr langsam auf. Nachdem alles gelöst, was nach ungefähr einer Stunde der Fall war, wurde unterbrochen und erkalten gelassen. Hierauf wurde mit Salzsäure angesäuert, wobei sich ein weisser Niederschlag bildete. Nach dem Stehen über Nacht war die Flüssigkeit vollständig klar geworden. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Filtrat und Waschwasser wurden mit Aether extrahirt und der Aether abdestillirt. Es blieb nur ein ganz geringer Rückstand, der mit dem Niederschlag vereinigt wurde. Nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform unter Zusatz von Ligroin wurden kleine Krystalle erhalten, die den Schmelzpunkt 155° zeigten, und sich in jeder Hinsicht mit der direkt gewonnenen γ Ketonsäure identisch erwiesen.

Umwandlung der Ketonsäure in das $\beta\,\gamma$ ungesättigte Lacton.



1 gr Ketonsäure wurde in einem Kölbchen mit Essigsäureanhydrid versetzt und hierzu vorsichtig eine Mischung von Essigsäureanhydrid und zwei Tropfen concentrirter Schwefelsäure zugefügt. Die Säure löste sich allmählich auf, während sich die Flüssigkeit gelblich färbte. Nach zweistündigem Stehen wurde die Flüssigkeit mit viel Wasser versetzt und tüchtig geschüttelt. Es schied sich ein voluminöser weisser Niederschlag ab, der abfiltrirt, gewaschen und getrocknet wurde. Das Filtrat und Waschwasser wurden mit Aether ausgezogen und der Aether abdestillirt. Es blieb ein kleiner Rückstand,

der mit dem Niederschlag vereinigt wurde. Aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, stellt das Lacton kleine feine Nädelchen dar, vom Schmelzpunkt 119°.

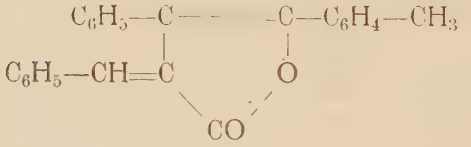
Es ist leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol, schon in der Kälte in Chloroform und Aether, unlöslich in Wasser und Ligroin.

Eine Verbrennung ergab folgendes Resultat:

0,1220 gr Substanz lieferten
0,3650 gr CO_2
0,0610 gr H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{14}O_2$	
C = 81,60 %	C = 81,59 %
H = 5,60 %	H = 5,55 %.

Benzylidenverbindung des $\beta\gamma$ ungesättigten Lactons.



Ungefähr 0,5 gr $\beta\gamma$ ungesättigtes Lacton wurden zusammen mit 0,3 gr Benzaldehyd in 10 ccm absolutem Alkohol in der Hitze gelöst und mit 3 Tropfen Piperidin versetzt. Die Lösung färbte sich beim weiteren Erhitzen intensiv gelb. Nach einhalbstündigem Kochen wurde erkalten gelassen, wobei sich ein rotgelber Krystallbrei abschied. Derselbe wurde abgesaugt und wiederholt aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so prachtvoll gefärbte Nädelchen, die den Schmelzpunkt 189° zeigten.

Die Ausbeute war quantitativ. Der Körper ist sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol, leicht löslich in Chloroform, Aether und Benzol.

Die Analyse des im Exsiccator getrockneten Körpers ergab folgende Zahlen:

0,1736 gr Substanz lieferten
0,5415 gr CO_2
0,0867 gr H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{24}H_{18}O_2$	
C = 85,20%	C = 85,07%
H = 5,32%	H = 5,54%.

Benzylidenverbindung des $\alpha\beta$ ungesättigten Lactons.

Die Darstellung geschah auf dieselbe Weise wie bei dem $\beta\gamma$ ungesättigten Lacton, Die Bildung beanspruchte etwas längere Zeit, da das $\alpha\beta$ ungesättigte Lacton sich zuerst in das $\beta\gamma$ ungesättigte umlagert und erst dieses mit dem Benzaldehyd in Reaktion tritt. Auch hier wurden die goldgelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 189° erhalten.

Eine Mischprobe beider bestätigte die Identität der beiden Benzylidenverbindungen.

Stabilitätsbestimmung.

Um festzustellen, ob das $\alpha\beta$ oder das $\beta\gamma$ ungesättigte Lacton stabil ist, wurden sie gesondert mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten und der Zerstörung des Essigsäureanhydrids durch Wasser wurde das $\alpha\beta$ ungesättigte Lacton vom Schmelzpunkt 138° aus beiden Nieder-

schlägen nach Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhalten. Das $\beta\gamma$ ungesättigte Lacton hatte sich also in das $\alpha\beta$ ungesättigte umlagert und ist daher labil. Der Beweis wurde noch durch eine andere Umlagerung erbracht.

0,5 gr $\beta\gamma$ ungesättigtes Lacton wurde in wenig absolutem Alkohol in der Hitze gelöst und hierzu mit einem Glasstabe ein Tropfen Piperidin gebracht. Nachdem noch einige Zeit erhitzt war, wurde erkalten gelassen. Auch hier schieden sich die derberen Krystalle des $\alpha\beta$ ungesättigten Lactons vom Schmelzpunkt 138° ab.

Reduction der ungesättigten α Hydroxysäure vom Schmelzpunkt 127° mit 3% Natriumamalgam.

$$CH_3—C_6H_4—CH=C(C_6H_5)—CH_2—COOH$$

3 gr der Säure wurden in wenig Natriumcarbonatlösung gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und nach und nach mit dem 20fachen der berechneten Menge Natriumamalgam versetzt unter stetem Einleiten von Kohlensäure. Nach zwei Tagen wurde abfiltrirt und mit Salzsäure versetzt, wobei sich ein flockiger Niederschlag abschied, der ausgewaschen und im Vaccuumexsiccator getrocknet wurde. Aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt lieferte er keine schönen Krystalle. Die Krystallisation wurde deshalb aus kochendem Wasser versucht. Unter Wasser schmolz die Säure zu einem braunen Oel, das jedoch bis auf eine geringe Menge allmählich in Lösung ging. Von dem geringen Rückstand wurde abgegossen und die Lösung einige Tage zur Krystallisation stehen gelassen. Man erhielt so sternförmig angeordnete kleine Krystalle, die den Schmelzpunkt 84° zeigten.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

0,1411 gr Substanz lieferten
0,4187 gr CO_2
0,0850 gr H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{16}O_2$	
C = 80,95%	C = 80,92%
H = 6,34%	H = 6,69%.

Wie Fittig schon bei der Reduction der Phenyl α Oxyisocrotonsäure zeigte, verläuft also auch hier die Reduction nicht in dem Sinne, dass die Doppelbindung unter Anlagerung zweier Wasserstoff-Atome gesprengt wird, sondern es wird vielmehr die Hydroxylgruppe in α Stellung durch Wasserstoff ersetzt.

Condensation von Paratoluylaldehyd und Phenylbrenztraubensäure unter dem Einfluss 10% Natronlauge.

$$CH_3—C_6H_4—CHOH—CH(C_6H_5)—CO—COOH$$

Zu einer Mischung von 8,2 gr Phenylbrenztraubensäure und 6 gr Paratoluylaldehyd wurden nach und nach unter fortwährendem Schütteln und Kaltwasserkühlung 3 gr Natronhydrat in 30 ccm Wasser gelöst, gegeben. Die Reaction ging ausserordentlich langsam von statten; um sie etwas zu beschleunigen wurde soviel Alkohol zugegeben, bis sich alles zu einer rötlichen Flüssigkeit gelöst hatte und die Lösung stehen gelassen. Schon nach eintägigem Stehen hatte sich am Boden des Gefässes eine dicke Schicht von Krystallen abgesetzt, und nach zweitägigem Stehen war der ganze Kolbeninhalt zu einer dicken krystallinischen

Masse erstarrt. Sie wurde auf einer Saugplatte scharf abgesaugt und im Exsiccator getrocknet. Die getrocknete Krystallmasse stellt ein Natriumsalz dar. Zur Abscheidung der Säure daraus wurde dieselbe in einem Erlenmeyer-Kolben mit verdünnter Salzsäure übergossen und wiederum zwei Tage stehen gelassen. Hierauf wurde die weisse flockige Säure abgesaugt, im Exsiccator getrocknet und aus Chloroform umkrystallisirt. Sie schied sich in kleinen seidenglänzenden Blättchen ab, die den Schmelzpunkt 132° zeigten.

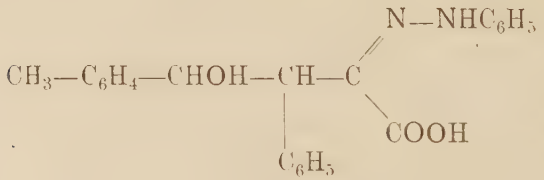
Bei einer Verbrennung wurden folgende Zahlen erhalten:

0,1519 gr Substanz lieferten
0,3992 gr CO_2
0,0898 gr H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{16}O_4$	
C = 71,83%	C = 71,67%
H = 5,63%	H = 6,59%.

Die Säure stellt also ein Aldolcondensationsprodukt dar, das gebildet ist aus einem Molekül Para-Toluylaldehyd und einem Molekül Phenylbrenztraubensäure.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Säure.



2 gr der Säure wurden in kohlensaurem Natrium unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst und die berechnete Menge von Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung zugegeben. Es enstand zunächst eine milchige Trübung, nach einigem Schütteln aber

schied sich ein rotbrauner Niederschlag aus, der abfiltrirt und ausgewaschen wurde. Er wurde mit wenig Benzol in einem Erlenmeyer-Kolben gewaschen, wobei die rote Färbung in das Benzol überging und ein gelber Körper zurückblieb. Dieser wurde in absolutem Alkohol in der Hitze gelöst. Beim Erkalten schied sich das Hydrazon in goldgelben feinen Blättchen ab, die den Schmelzpunkt 222° zeigten.

Eine Analyse ergab folgende Werte:

0,0850 gr Substanz lieferten
0,2299 gr CO_2
0,0490 gr H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{23}H_{22}N_2O_3$	
C = 73,79%	C = 73,76%
H = 5,88%	H = 6,40%.

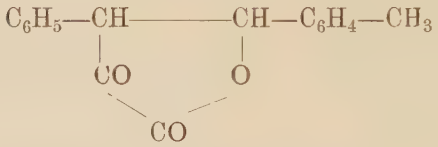
Reduction der Säure mit 3% Natriumamalgam.

6 gr Natriumsalz der Säure wurden mit 600 ccm Wasser versetzt und nach und nach das Zwölffache der berechneten Menge Natriumamalgam hinzugefügt. Während der ganzen Dauer der Reduction wurde Kohlensäure eingeleitet und häufig geschüttelt. Nach drei Tagen war die Reduktion beendigt. Nach dem Filtriren wurde mit concentrirter Salzsäure eingesäuert; es schieden sich, ausser einer kleinen Menge eines flockigen Niederschlages ein Oel ab. Die Lösung sammt Oel und Niederschlag wurde zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte sich nur ein dickes Oel am Boden des Gefässes. Lösung und Oel wurden nach der von Erlenmeyer jr. und Weygandt gegebenen Vorschrift Ber. 38. 3119 weiter behandelt. Es bildeten

sich jedoch nur ölige Produkte, bei denen zwar zum Teil Spuren einer beginnenden Krystallisation wahrzunehmen waren, die aber auch nach langem Stehen nicht vollständig krystallisirten. Es musste desshalb von einer weiteren Behandlung des Gegenstandes vorläufig Abstand genommen werden.

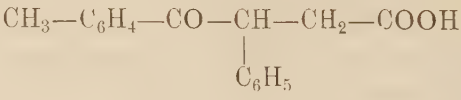
Das Verhalten der Säure bei der Reduction ist also sehr verschieden von dem des Oxolactons, so dass man wohl auch hier annehmen darf, dass die Säure einer anderen Reihe angehört als das Lacton.

Umwandlung der Säure vom Schmelzpunkt 132° in das Lacton vom Schmelzpunkt 187°



5 gr Natriumsalz der Säure wurden mit concentrirter Salzsäure einige Tage stehen gelassen. Hierauf wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und der Rückstand in Alkohol in der Hitze gelöst. Nach dem Erkalten schieden sich die schönen Krystalle des Lactons aus, die den Schmelzpunkt 187° zeigten. Mit Eisenchloridlösung geben sie in alkoholischer Lösung eine intensive Grünfärbung.

Umwandlung des Hydroxylactons vom Schmelzpunkt 123° in die γ Ketonsäure.

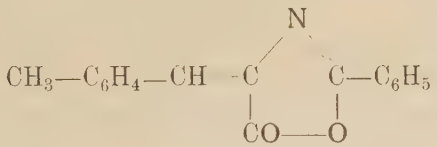


0,5 gr Hydroxylacton wurden während 8 Stunden mit 10% iger Salzsäure am Rückflusskühler gekocht.

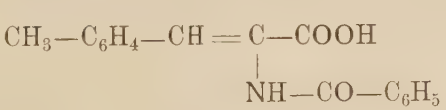
Das Lacton schmolz zum Teil zu einem Oele zusammen, ein anderer Teil ging in Lösung und krystallisirte beim Erkalten aus. Nach der angegebenen Zeit wurde erkalten gelassen und die Lösung sammt dem Oel und dem auskrystallisirten Körper mit Aether aufgenommen. Zur Trennung der Säure von noch nicht verändertem Hydroxylacton wurde der Aether mit Natriumcarbonatlösung durchgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers blieben die schönen grossen Krystalle des Hydroxylactons zurück. Die Natriumcarbonatlösung wurde mit Salzsäure angesäuert und hierauf ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieben kleine Krystalle die den Schmelzpunkt 155° zeigen, der der Ketonsäure zukommt.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Bei der Condensation von p-Toluylaldehyd und Hippursäure wurde das Azlacton

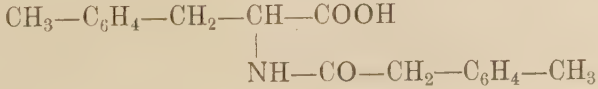


erhalten, aus dem durch Behandlung mit Natronlauge die Säure



gewonnen wurde.

Durch Einwirkung von concentrirtem Ammoniak auf die Säure erhielt ich das Amid der Säure



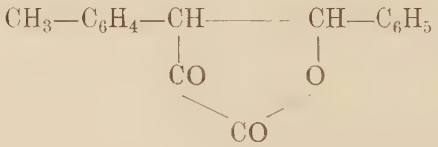
das durch concentrirte Salzsäure in p-Methylphenylalanin und p-Methylphenylessigsäure gespalten wurde. Durch Reduction der α Benzoylamido p-methylzimmtsäure und darauf folgende Spaltung durch concentrirte Salzsäure erhielt ich gleichfalls das p-Methylphenylalanin neben Benzoësäure.

Die α Ketonsäure

$$CH_3—C_6H_4—CH_2—CO—COOH$$

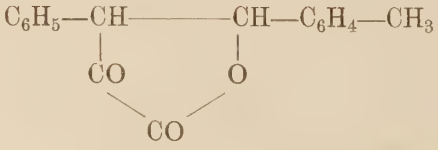
wurde durch Kochen des Azlactons mit Natronlauge gewonnen. Sie wurde als Ketonsäure charakterisirt durch die Darstellung des Hydrazons.

Durch Condensation der p-Toluylbrenztraubensäure mit Benzaldehyd stellte ich das mit 1 Molekül Alkohol krystallisirende α Ketolacton



dar, das durch Erhitzen unter Verlust von CO und CO_2 in das Methylstilben überging.

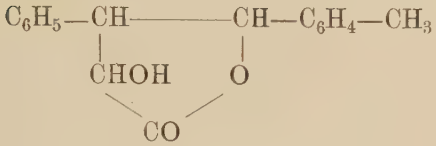
2. Bei der Condensation von p-Toluylaldehyd mit Phenylbrenztraubensäure durch concentrirte Salzsäure wurde das α Oxo β phenyl γ toluylbutyrolacton der Formel



erhalten, das beim Erhitzen sich ebenfalls in das Methylstilben zersetzte.

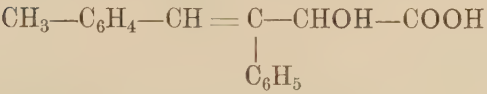
Das Oxolacton wurde

a) durch Reduction mit Natriumamalgam in zwei stereoisomere Hydroxylactone



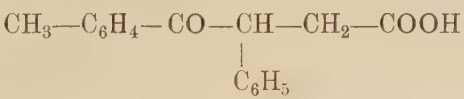
übergeführt.

b) Durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig in die dem Hydroxylacton isomere $\beta\gamma$ ungesättigte α Hydroxysäure



verwandelt.

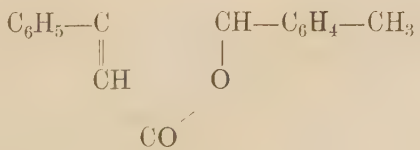
Diese Säure wurde durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in die γ Ketonsäure



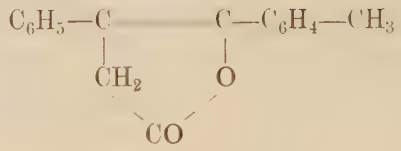
umgewandelt.

In dieselbe Säure liess sich auch das Hydroxylacton durch Kochen mit verdünnter Salzsäure umlagern.

Aus der $\beta\gamma$ ungesättigten α Hydroxysäure erhielt ich durch Acetanhydrid und concentrirte Schwefelsäure das $\alpha\beta$ ungesättigte Lacton

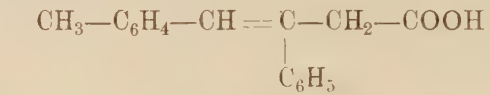


aus der γ Ketonsäure auf dieselbe Weise das $\beta\gamma$ ungesättigte Lacton



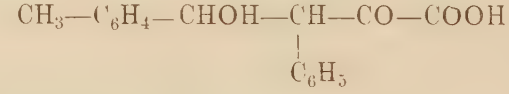
Beide Lactone lieferten dieselbe Benzylidenverbindung.

Durch Reduction der $\beta\gamma$ ungesättigten α Hydroxysäure wurde die Säure



erhalten.

3. Bei der Condensation von p-Touylaldehyd mit Phenylbrenztraubensäure in alkalischer Lösung erhielt ich eine α Ketonsäure



Zur Charakterisirung wurde das Hydrazon hergestellt.

Durch concentrirte Salzsäure wurde die Säure in das Oxolacton umgelagert.

Die Reduction der Säure mit Natriumamalgam verläuft in ganz anderer Weise wie bei den Oxolacton, es gelang aber bis jetzt nicht, dieselbe in befriedigender Weise durchzuführen.

Lebenslauf.

Ich, Otto Herz, wurde in Heibronn, Königreich Württemberg, als Sohn des Kaufmanns Carl Emil Herz den 2. Dezember 1877 geboren.

Meine Vorbildung erhielt ich auf dem Gymnasium in Mannheim, woselbst ich auch mein Maturitätsexamen ablegte.

Nachdem ich meiner Militärpflicht genügt hatte, besuchte ich die Universitäten zu München, Giessen und Strassburg i Els.; hier fertigte ich unter Leitung von Herrn Prof. Erlenmeyer meine Dissertation an. Ich bezog nun die Universität Basel und legte diese Arbeit einer hohen Fakultät zur Promotion vor.